

Eine neue Synthese von Benzocycloalkanen

**Die Reaktion von Pyridiniumsalzen
mit lithiumorganischen Verbindungen**

1968

von

Dieter Ruppert

aus

Bremen

Eine neue Synthese von Benzocycloalkanen

Die Reaktion von Pyridiniumsalzen mit lithiumorganischen Verbindungen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Dieter Ruppert

aus

Bremen

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaft-
lichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.



Tag der mündlichen Prüfung: 8.11.1968

Dekan: Professor Dr. H.Wegener

Erstberichterstatter: Professor Dr. H.J.Bestmann

Zweitberichterstatter: Professor Dr. G.Hesse

Meinen Eltern in Dankbarkeit

gewidmet



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Hans Jürgen Bestmann, danke ich herzlich für das große Interesse an dieser Arbeit und ihre Förderung durch wertvolle Anregungen und Diskussionen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Mai 1966 bis Juli 1968 im Institut für Organische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg.

Inhaltsübersicht

A) Eine neue Synthese von Benzocycloalkanen

I. Einleitung

II. Allgemeiner Teil

1.	Allgemeine Reaktionen von Triphenylphosphoniumsalzen	
1.1	Die Ylidbildung aus Triphenylphosphoniumsalzen	1
1.2	Phosphoniumsalze und Phosphinalkylene als korrespondierendes Säure-Base-Paar	2
1.2.1	Das Prinzip der Umylidierung	4
1.3	Die Reaktion von Triphenylphosphoniumsalzen mit Hydroxylionen	6
1.4	Die thermische Zersetzung von Triphenylphosphoniumsalzen	8
2.	Allgemeine Bemerkungen zu Ringschlußreaktionen	9
3.	Verfahren zur Synthese cyclischer Verbindungen über Phosphinalkylene	11

III. Spezieller Teil

1.	Umsetzungen mit Diphenyl-2.2'-bis(methylen-triphenylphosphoran)	
1.1	1.2.3.4.7.8-Tribenzo-cyclododecan	15
1.2	1.2.3.4-Dibenzo-7.8-(naphtho-2.3')-cyclodecan	22
1.2.1	1.2.3.4-Dibenzotetracen	24
1.3	1.2.3.4.7.8.9.10-Tetrabenzo-cyclododecan	26

1.3.1	Versuche zur Einführung von Doppelbindungen in die Äthanbrücke der beiden Konformeren des Tetrabenzocyclododecans	33
1.3.2	1.2-(Phenanthro-9':10')-4.5.6.7-dibenzocyclooctan	38
1.3.3	9.10.9':10'- Biphenanthrylen	41
1.4	1.2.3.4-Di-(benzo-3'- methyl)-7.8.9.10-dibenzocyclododecan	47
1.5	Thermolyse einiger Phosphoniumsalze	48
2.	Umsetzungen mit Naphthalin-1.8-bis-(methylen triphenylphosphoran)	
2.1	9.10.13.14-Tetrahydro-11.12-benzofluoranthen	50
2.1.1	11.12-Benzofluoranthen	55
2.2	1.2.2.3.6.7.7.8-Di(naphtho-1'. 8') - bicyclo[5.3.0]decan	56
2.2.1	1.2.2.3.6.7.7.8-Di(naphtho-1':8') - bicyclo[5.3.0]decadien-4.9	61
IV.	<u>Beschreibung der Versuche</u>	67
V.	<u>Zusammenfassung</u>	82
B)	<u>Die Reaktion von Pyridiniumsalzen mit lithiumporganischen Verbindungen</u>	
I.	<u>Einleitung</u>	90
II.	<u>Allgemeiner Teil</u>	
1.	Synthese von Dihydropyridinen	91
2.	Reaktionen der Dihydropyridine	
2.1	Reaktion mit Säuren	95
2.2	Reduktion zu Tetrahydropyridinen	97

2.3	Oxydation	98
2.4	Diels-Alder-Reaktion	98

III. Spezieller Teil

1.	Umsetzung von Pyridiniumsalzen mit lithiumorganischen Verbindungen	
1.1	Umsetzung von 1-Methyl-pyridinium-jodid mit Lithiumphenyl	100
1.2	Umsetzung von 1-Methyl-pyridinium-jodid mit n-Butyllithium	101
1.3	Umsetzung von 1-Methyl-pyridinium-jodid mit n-Propyllithium	103
1.4	Umsetzung von 1-Benzyl-pyridinium-chlorid mit Lithiumphenyl	105
1.5	Umsetzung von 1.2-Dimethyl-pyridinium-jodid mit Lithiumphenyl	107
1.6	Umsetzung von 1.2.6-Trimethylpyridiniumjodid mit Lithiumphenyl	108
2.	Reaktionen der dargestellten 1.2-Dihydro-pyridine	
2.1	Reduktion mit Natriumboranat	111
2.2	Umsetzung mit Acrylnitril	112
2.3	Umsetzung mit Phenylisocyanat	115
3.	Umsetzung von N-Methylisochinolinium-jodid mit Phosphinalkylenen	119

IV. Ausblick 124

V. Experimenteller Teil 128

VI. Zusammenfassung 140

E i n e n e u e S y n t h e s e v o n
B e n z o c y c l o a l k a n e n

I. Einleitung

Aus Arbeiten von G. W i t t i g und Mitarbeitern ist bekannt, daß Phosphinalkylene als nucleophile Reagentien mit Alkylhalogeniden unter C-Alkylierung reagieren.

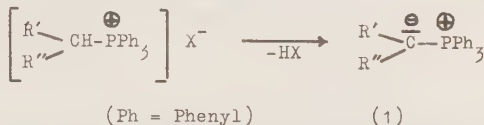
In der vorliegenden Arbeit wird dieses Prinzip übertragen auf die Umsetzung aromatisch substituierter Triphenylphosphorane mit Di(brommethyl-)aromaten. Dabei zeigt sich, daß in vielen Fällen intermolekularer Ringschluß zu cyclischen Verbindungen eintritt. Die dargestellten Benzocycloalkane lassen sich teilweise zur Synthese neuer polycyclischer Kohlenwasserstoffe verwenden. Über die Strukturaufklärung einiger bisher unbekannter Verbindungen wird berichtet.

Im allgemeinen Teil werden zunächst die im Zusammenhang mit den durchgeführten Versuchen interessierenden Reaktionen von Triphenylphosphoniumsalzen behandelt. Anschließend folgt ein Überblick über die bisher beschriebene Verwendung von Phosphinalkylene zu Ringschlußreaktionen.

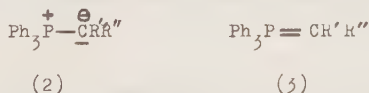
1. Allgemeine Reaktionen von Triphenylphosphoniumsalzen

1.1 Die Ylidbildung aus Triphenylphosphoniumsalzen.

Läßt man in einem geeigneten Lösungsmittel ein Äquivalent einer Base (z.B. Natriumamid, Alkalialkoholate, Natriumhydrid, Natriumsulfoxylat oder Lithiumphenyl) auf Alkyltriphenylphosphoniumsalze einwirken, so erhält man Triphenylphosphinalkylene (1) ¹⁻³):



Die Phosphinalkylene lassen sich durch zwei mesomere Grenzstrukturen beschreiben. Einerseits kann man wegen der unterschiedlichen Elektronegativität von Phosphor und Kohlenstoff eine polare Struktur, die sog. Ylidform (2), annehmen, andererseits ist Phosphor als Element der zweiten Periode in der Lage, die 3d-Orbitale mit Elektronen zu besetzen und in einem fünfbindigen Zustand Edelgaskonfiguration zu erreichen; dies ist die sog. Ylenform (3):



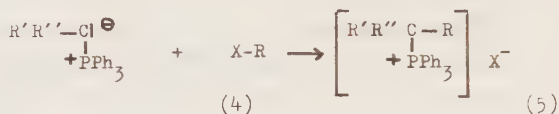
Aus Untersuchungen über die Lage der P-C-Valenzfrequenz in den

- 1) G.Wittig u. U.Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 (1954)
- 2) G.Wittig u. G.Geissler, Liebigs Ann. Chem. 580, 44 (1953)
- 3) G. Wittig, H.Eggers u. P.Duffner, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 (1958)
- 4) W.Lüttke und K.Wilhelm, Angew. Chem. 77, 867 (1965)
- 5) G.Wittig und M.Rieber, Liebigs Ann. Chem. 562, 177 (1949)

IR-Spektren von Phosphoniumsalzen und Phosphinalkylenen ergab sich für die C-P-Bindung der Ylide ein Bindungsgrad von ca. 1,3, entsprechend einem Überwiegen der Ylidform (2) ⁴⁾.

Die polare Grenzstruktur verleiht den Phosphinalkylenen nucleophilen Charakter und läßt erkennen, daß Reaktionen mit polaren und polarisierbaren Verbindungen möglich sind.

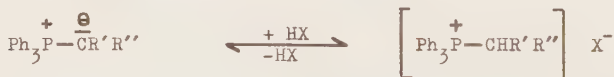
Mit Halogenverbindungen (4) (R = Alkyl, Acyl) setzen sie sich nach folgendem allgemeinem Schema zu quartären Phosphoniumsalzen (5) um ⁵⁻⁷⁾:



Die Salze (5) können in einigen Fällen nach der weiter unten (s. Seite 4) beschriebenen Reaktionsweise mit dem Ausgangsyld weiterreagieren und sind dann nicht faßbar.

1.2 Phosphoniumsalze und Phosphinalkylene als korrespondierende Säure-Base-Paare.

Bei der Umsetzung von Phosphinalkylenen mit Halogenwasserstoff erhält man in Umkehrung der Bildungsgleichung das ursprüngliche Phosphoniumsalz zurück:

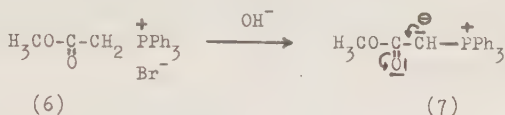


Auf dieses Gleichgewicht kann die Brönstedtsche Säure-Base-Theorie angewandt werden. Das Phosphoniumsalz stellt die Brönsted-Säure, das Phosphinalkylen die zugehörige Base dar. Die Säure- bzw. Basenstärke wird von R' und R'' bestimmt. Elektronen-

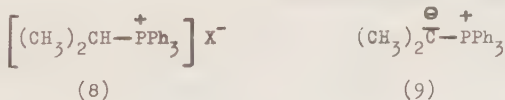
6) H.J. Bestmann u. H. Schulz, Chem. Ber. 95, 2921 (1962)

7) H.J. Bestmann u. B. Arnason, Chem. Ber. 95, 1513 (1962)

anziehende Gruppen erhöhen die Azidität des Phosphoniumsalzes und vermindern die Basizität des Ylids. Elektronenabgebende Substituenten bewirken die umgekehrten Effekte. Die Substituenten K' und R'' können induktive oder mesomere Effekte ausüben. Aus einer wässrigen Lösung des Triphenyl-methoxycarbonylmethyl-phosphoniumbromids (6) wird z.B. infolge der erhöhten Azidität der zum Phosphor α -ständigen Protonen schon mit verdünnter Natriumcarbonatlösung das Ylid (7) ausgefällt ⁸⁾:

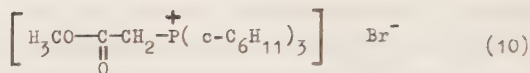


Gegen Wasser ist das Ylid (7) beständig, da die Estergruppe die Basizität des Ylids durch Mesomerie-Effekt herabsetzt und so den Angriff eines Protons am α -C-Atom erschwert. Im Isopropyl-triphenylphosphoniumsalz (8) ist das α -ständige H-Atom infolge des induktiven Effektes der zwei Methylgruppen wenig azid, das zugehörige Ylid (9) ist aus dem gleichen Grund eine sehr starke Base:



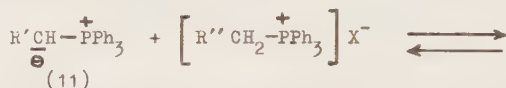
Von Einfluß auf die Säure- und Basenstärke ist auch die Art der vom zugrundeliegenden Phosphin stammenden Liganden. In den Triphenylphosphoniumsalzen üben die drei Phenylgruppen infolge ihres elektronenanziehenden induktiven Effekts eine lockernde Wirkung auf die am α -C-Atom gebundenen Wasserstoffatome aus. In Salzen, die sich vom Tricyclohexylphosphin ableiten, wirkt sich der -I-Effekt der Cyclohexylgruppen festigend auf die C-H-Bindungen aus; das Salz (10) kann nicht mehr mit Natriumcarbonat-Lösung in das Ylid übergeführt werden.

8) H.J. Bestmann und O. Kratzer, Chem. Ber. 95, 1894 (1962)

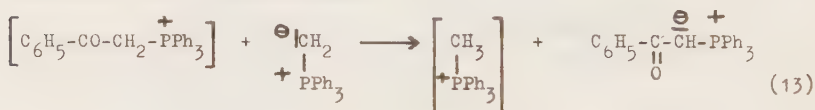


1.2.1 Das Prinzip der Umylidierung.

Da Phosphoniumsalze und Phosphinalkylene im Verhältnis eines Säure-Base-Paares stehen und die Stärke dieser Säuren und Basen von den Resten R' und R'' am α -C-Atom abhängt, stellt sich zwischen Salz und Ylid ein entsprechendes Gleichgewicht ein:



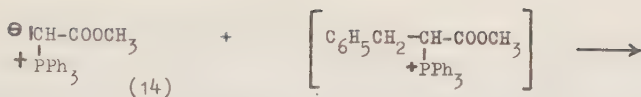
Die Lage des Gleichgewichts wird durch R' und R'' bestimmt. Ist die Basizität von (11) und (12) genügend verschieden, so bildet sich bevorzugt das am schwächsten basische Phosphinalkylen und das am wenigsten saure Phosphoniumsalz:



In dieser Umsetzung liegt das Gleichgewicht ganz auf der rechten Seite. Derartige Umsetzungen werden nach H.J. Bestmann als Umylidierungen bezeichnet⁹⁾. Sie beruhen auf der Abspaltung eines aciden Protons aus einem Phosphoniumsalz durch ein basisches Phosphinalkylen.

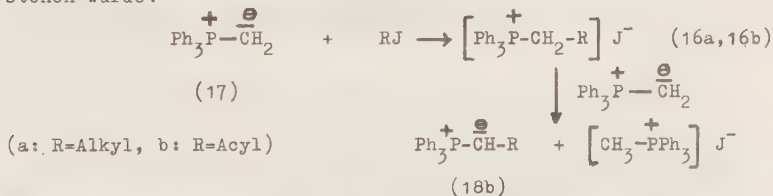
Im obigen Beispiel kann die Umylidierung auf die Mesomeriestabilisierung des Phosphinalkylens (13) zurückgeführt werden. Die folgende Reaktion zeigt den Einfluß des induktiven Effekts von Phenylgruppen:

9) H.J. Bestmann, Chem. Ber. 95, 58 (1962)



Bei alleiniger Berücksichtigung der Mesomerie sollte zwischen (14) und (15) kein Unterschied in der Basizität auftreten; (15) ist jedoch infolge des +I-Effektes der Phenylgruppe weniger basisch als (14).

Die C-Alkylierung von Phosphinalkylidenen z.B. mit Methyljodid bleibt ohne Folgereaktionen auf der Stufe des alkylierten Phosphoniumsalzes (16a) stehen. Das Triphenylphosphoniumsalz (16a) ist infolge des -I-Effektes der Methylgruppe eine schwächere Säure als das Triphenylphosphoniumsalz, das bei einer Umylidierung entstehen würde:



Es ist aber zu erwarten, daß Halogenverbindungen mit einem elektronenanziehenden Rest R (R=Acyl) ein stärker saures Salz (16b) liefern, das dann mit einem weiteren Molekül des Ylids (17) unter Bildung des Ylids (18b) reagiert.

Während (18b) durch einen Angriff des Ylids in α -Stellung zum Phosphoratom des Salzes (16b) entsteht, kann bei geeignet substituierten Verbindungen der Protonenentzug auch in β - oder γ -Stellung erfolgen. Derartige Reaktionen eröffnen vielfache präparative Möglichkeiten¹⁰⁻¹⁷⁾.

10) H.J.Bestmann und B. Arnason, Tetrah. Letters 1961, 455;
Chem. Ber. 95, 1513 (1962)

11) F.Ramirez u. S.Dershowitz, J. Org. Chem. 22, 41 (1957)

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional zur Konzentration des Phosphoniumsalzes und zum Quadrat der Konzentration der OH-Ionen. Dieser Reaktionsablauf läßt sich folgendermaßen erklären: Das Phosphoniumhydroxid (19a) steht im Gleichgewicht mit seiner undissoziierten Form (19b), in welcher der Phosphor pentavalent ist. Der Wasserstoff der OH-Gruppe hat hier saure Eigenschaften. Infolge der großen Tendenz des Phosphors zur Bildung von P=O - Bindungen zerfällt der Zwischenzustand (20) in das Phosphinoxid (21) und das Carbanion (22), aus dem unter Aufnahme eines Protons der Kohlenwasserstoff (23) entsteht.

Die Zwischenstufe des Phosphoniumhydroxids (19) wird auch durch Reaktion des entsprechenden Phosphinaalkylens mit Wasser erreicht.

Von den vier Liganden am Phosphor wird derjenige am leichtesten abgespalten, der am meisten elektronegatativ bzw. am besten resonanzstabilisiert ist und daher bevorzugt ein Carbanion bildet ²²⁾. Ordnet man einige Liganden nach abnehmender Leichtigkeit der Eliminierung, so ergibt sich folgende Reihe:

Benzyl > Phenyl > Methyl > Phenäthyl > Athyl > höhere Alkylgruppen

Es ist zu erwarten, daß ein Substituent am Benzolring die Abspaltung dieses substituierten Restes dann erleichtert, wenn er die Elektronendichte an der Haftstelle des Phosphors, verglichen mit dem unsubstituierten Phenylrest, erniedrigt. Deshalb werden z.B. Nitrophenyl- oder Naphthylreste leichter als Phenylgruppen abgespalten.

Anders verhalten sich Acyl- und Alkoxy-carbonyl-alkyltriphenylphosphoniumsalze gegenüber Lauge ^{11,23)}. Es bilden sich die entsprechenden mesomeriestabilisierten Ylide (24), die erst beim Kochen mit Wasser hydrolysieren:

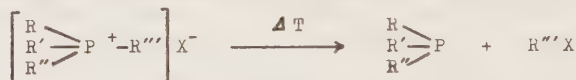


22) L.Hey und C.K.Ingold, J. Chem. Soc. 531 (1933)

23) O.Issler, H.Gutmann, M.Montavon, R.Küegg, G.Ryser und P.Zeller, Helv. chim. Acta 40, 1242 (1957)

1.4 Die thermische Zersetzung von Phosphoniumsalzen.

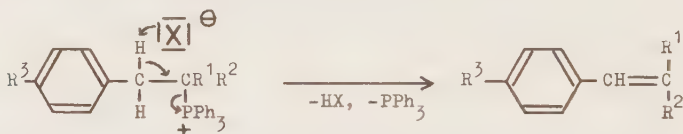
Quartäre Phosphoniumsalze zerfallen bei erhöhter Temperatur in Umkehrung ihrer Bildungsweise in Phosphin und Alkylhalogenid ²⁴⁾:



Die Alkylhalogenide entstehen in einer Substitutionsreaktion:



Besitzt einer der Reste R Wasserstoff am β -C-Atom, so tritt als Konkurrenzreaktion eine bimolekulare Eliminierung unter Olefinbildung auf. Diese wird zur Hauptreaktion, wenn die in β -Stellung vorhandenen Wasserstoffatome aktiviert sind, wie es z.B. bei Salzen der Struktur (25) der Fall ist ²⁵⁾:



(25)

Statt des im Phosphoniumsalz vorhandenen Anions X^- können auch Anionen schwacher Säuren als eliminierendes Agens wirken ²⁶⁾. Die Thermolyse des Salzes wird in diesem Falle in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat oder -benzoat durchgeführt und liefert in guter Ausbeute Olefine ²⁷⁾.

24) N.Collie, J. Chem. Soc. 53, 636, 714 (1888)

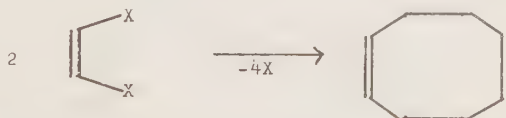
25) E.Vilsmaier, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1967

26) K.L.Marsi u. G.D.Homer, J. Org. Chem. 28, 2150 (1963)

27) E.Kranz, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1967

2. Allgemeine Bemerkungen zu Ringschlußreaktionen

Die Schwierigkeiten, die bei der Darstellung höhergliedriger Ringe aus kettenförmigen Molekülen auftreten, sind hauptsächlich zurückzuführen auf Rotationen einzelner Molekülteile um die Bindungen innerhalb der Kette. Die Wahrscheinlichkeit, daß weit voneinander entfernte Gruppen in den zur Reaktion erforderlichen Abstand kommen, wird mit zunehmender Kettenlänge schnell geringer. Es kommt daher vorwiegend zu einer Polymerisation. Zur Überwindung dieser Schwierigkeit stehen mehrere Verfahren zur Verfügung. Das Verdünnungsprinzip von Ruggli-Ziegler²⁸⁾ vermindert das Auftreten der zur Polymerisation führenden intermolekularen Reaktion, ohne die Geschwindigkeit des intramolekularen Ringschlusses zu beeinflussen, der eine monomolekulare Reaktion darstellt. Bei der Acyloinkondensation²⁹⁾ geeigneter Di-ester werden die reaktiven Endgruppen in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt durch Adsorption an der Oberfläche von Natrium. Eine weitere Methode, von der auch in der vorliegenden Arbeit Gebrauch gemacht wird, besteht darin, daß ein Teil der beweglichen Kohlenstoffkette durch starre Gruppen ersetzt wird³⁰⁾. Die einfachste Möglichkeit ist die Bildung eines achtgliedrigen Rings durch Kombination zweier Moleküle vom cis-Olefin-Typ:



Besonders günstig ist die Cyclisierung von o- (oder auch m-)disubstituierten Benzolderivaten in einer Wurtz-Fittig-Reaktion³¹⁻³⁴⁾.

28) K.Ziegler, H.Eberle u. H.Ohlinger, Liebigs Ann. Chem. 504, 94 (1933)

29) V.Prelog, Helv. chim. Acta 30, 1741 (1947)

30) W.Baker, J.McOmie und W.D.Ollis, J. Chem. Soc. 200 (1951)

31) W.Baker, R.Banks, D.Ryan u. F.G.Man, J. Chem. Soc. 27 (1945)

32) W.Baker, J.McOmie u. J.M.Norman, J. Chem. Soc. 1114 (1951)

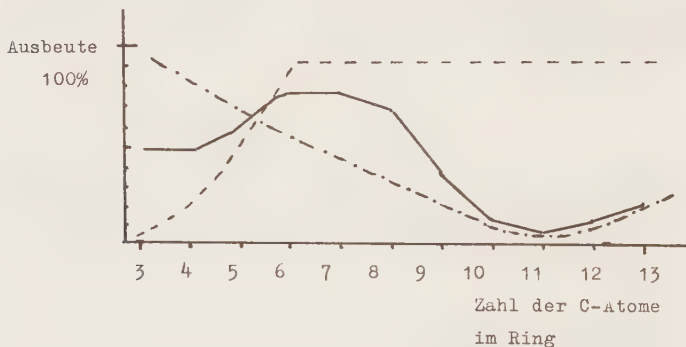
33) E.D.Bergmann u. Z.Pelchowicz, J. Amer. Chem. Soc. 75, 4281 (1953)

Diese Methode erlaubt auch, aus drei oder vier solcher Einheiten zwölf- oder sechzehngliedrige Ringe herzustellen.

Von den kleinen Drei- und Vierringen unterscheiden sich höhergliedrige Ringe durch ihre große chemische Beständigkeit. Sie hat ihren Grund in der weitgehenden Spannungsfreiheit dieser Ringe, deren Kohlenstoffatome schon vom Fünfring ab nicht mehr in einer Ebene liegen. Dadurch können die einzelnen C-Atome den normalen Valenzwinkel von $109^{\circ}28'$ einhalten.

Mittlere Ringe mit acht bis zwölf C-Atomen weisen jedoch eine konformative Spannung (Pitzer-Spannung) auf. Sie wird hervorgerufen durch sterische Wechselwirkungen zwischen benachbarten Wasserstoffatomen, denen es nicht immer möglich ist, auf Lücke zu stehen; auch transannulare Abstoßungskräfte tragen zu dieser Spannung bei. Sie kann durch Einführung starrer Ringglieder (z.B. Benzogruppen) zusätzlich erhöht sein. Mit zunehmender Größe des Rings nimmt die konformative Spannung wieder ab.

Das folgende Diagramm zeigt die Abhängigkeit der Ausbeute einer Ringschlußreaktion von Bayer- und Pitzer-Spannung ³⁵⁻³⁷;



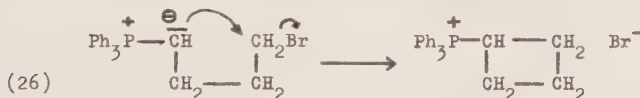
- - - Ausbeute bei Berücksichtigung der Ring- (Bayer-) spannung
- . . . Ausbeute bei Berücks. der konformativen Spannung
- tatsächliche Ausbeute

Es ergibt sich ein Maximum der Ausbeute für den Sechs- und Siebenring, ein Minimum für den Zehn- bis Zwölfring. Die Einführung von Benzo- oder Phenylengruppen steigert bei den mittleren Ringen die Ausbeute infolge der oben erwähnten Vororientierung.

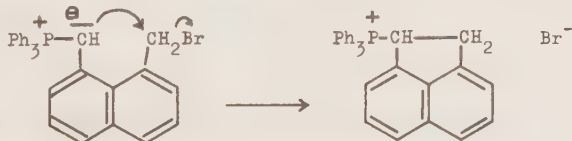
4. Verfahren zur Synthese cyclischer Verbindungen über Phosphinalkylene

Die Anwendbarkeit geeigneter Phosphinalkylene, bes. der Bisphosphinalkylene, für Ringschlußreaktionen soll im folgenden an einigen Beispielen gezeigt werden.

a) Intramolekulare C-Alkylierung:



Die Umlagerung des Ylids (26) durch intramolekulare C-Alkylierung wurde von A. Mondon vermutet³⁸⁾ und später von H.J. Bestmann und H. Häberlein³⁹⁾ bewiesen. Ähnliche Reaktionen sind auch an geeigneten aromatischen Verbindungen möglich:



34) K.Burri und W.Jenny, *Chimia* 20, 403 (1966)

35) L.Ruzicka, *Helv. chim. Acta* 2, 499 (1926)

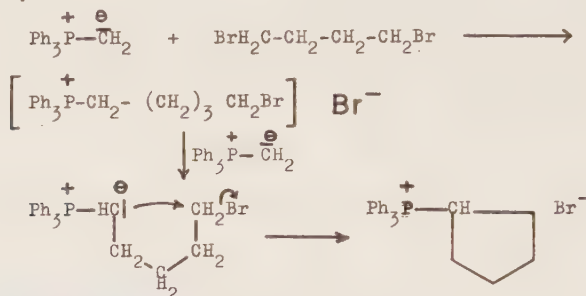
36) K.Ziegler u. R.Aurnhammer, *Liebigs Ann. Chem.* 513, 43 (1934)

37) W.Hechhammer, *Liebigs Ann. Chem.* 528, 143 (1937)

38) A.Mondon, *Liebigs Ann. Chem.* 603, 115 (1957)

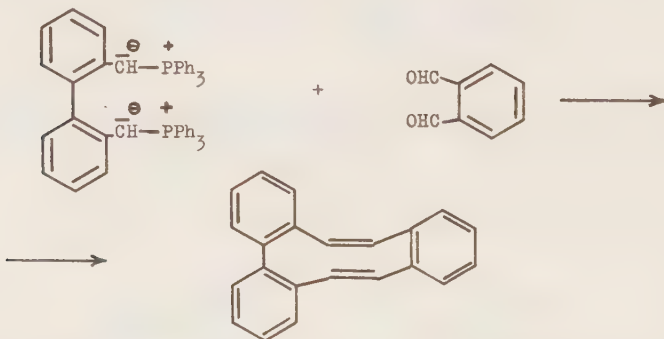
39) H.Häberlein, Dissertation, TH München 1964

Eine Modifikation dieses Prinzips verläuft nach folgendem Schema ²⁷⁾:



b) Inter-molekulare Wittig-Reaktion:

Die Umsetzung von Bisyliden mit geeigneten Dialdehyden führt zu cyclischen Produkten ⁴⁰⁻⁴²⁾:



40) R.H.Mitchell und F.Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc. 90, 530 (1968)

41) K.Grohmann und F.Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc. 89, 7119 (1967)

42) R.H.Mitchell und F.Sondheimer, Tetrahedron Letters 24, 2873 (1968)

43) H.J.Bestmann, H.Häberlein, W.Wagner und O.Kratzer, Chem. Ber. 99, 2848 (1966)

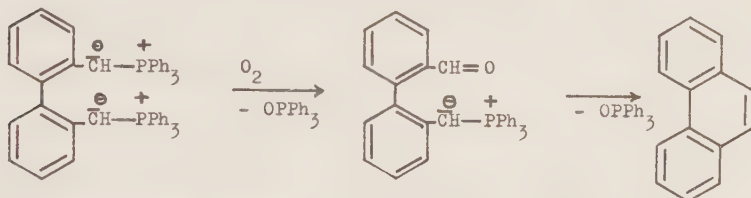
44) H.Wagner, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1968

45) H.J.Bestmann u. H.Morper, Angew. Chem. 79, 578 (1967)

Die auf diese Weise zugänglichen ungesättigten Ringsysteme unterliegen sehr leicht transannularen Reaktionen.

C) Intramolekulare Wittig-Reaktion:

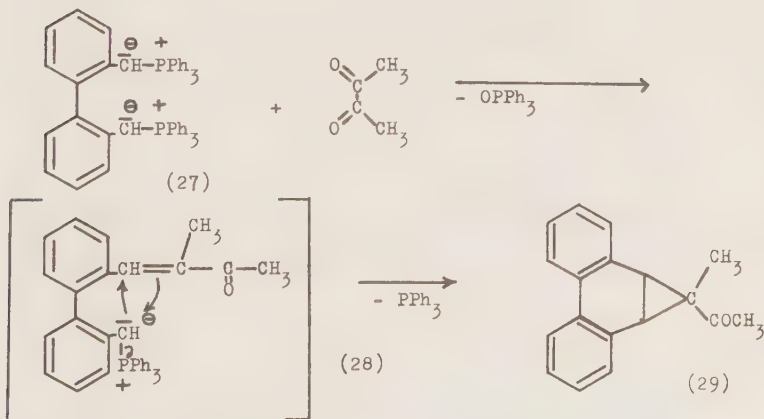
Als intramolekulare Wittig-Reaktion kann die von H.J. Bestmann und Mitarbeitern untersuchte Autoxydation von Bis-yliden bezeichnet werden ⁴³⁾.



Eine interessante Variation dieser Methode besteht in der Verwendung von Perjodat-Ionen als oxydierendem Agens ⁴⁴⁾.

d) Cyclopropan - Ringschluß:

Bei der Umsetzung von Diphenyl-2.2'-bis(methylentriphenylphosphoran) (27) mit Diacetyl entsteht intermediär in einer Wittig-Reaktion das α,β -ungesättigte Keton (28):



Durch einen intramolekularen nucleophilen Angriff der Ylid-gruppierung an der $C=C$ - Doppelbindung schließt sich unter Austritt von Triphenylphosphin der Cyclopropanring. Es ent-

steht das Dibenzonorcaradien-Derivat (29) ⁴⁵⁾.

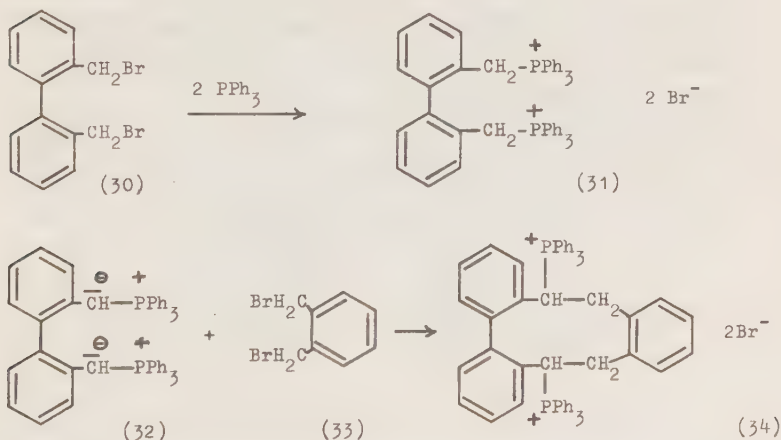
Über die in der Zusammenstellung noch fehlende Möglichkeit der zweifachen intermolekularen C-Alkylierung von Bisyliden mit Dibromiden wird in dieser Arbeit berichtet.

III. Synthese cyclischer Verbindungen durch Umsetzung von Bis-triphenylphosphinalkylenen mit Dihaloaniden

1. Umsetzungen mit Diphenyl-2.2'-bis (methylen-triphenylphosphoran).

1.1 1,2,3,4,7,8 - Tribenzocyclodecan

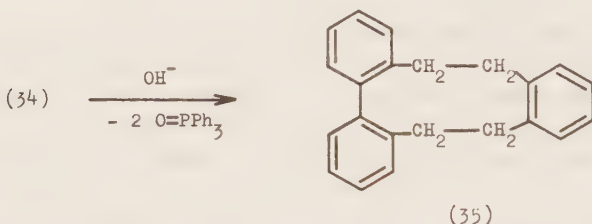
Bei der Umsetzung von einem Mol 2.2'-Di-(bromomethyl)-diphenyl (30) mit 2.5 Molen Triphenylphosphin in siedendem Dimethylformamid erhält man das Bisphosphoniumsalz (31). Zur Suspension des daraus nach der Natriumamid-Methode (s. exper. Teil) dargestellten Diphenyl-2.2'-bis-(methylen-triphenylphosphoran) (32) in Benzol wird eine benzolische Lösung von o-Xylylendibromid (33) im Verlauf mehrerer Stunden zugetropft:



Das Salz (34) unterliegt keiner nachfolgenden Umylidierung, da im Vergleich zu (31) die Azidität des zum Phosphor α -ständigen Protons nicht wesentlich erhöht ist. Dies ist eine Folge des nur geringen +I-Effekts der in (34) hinzugekommenen

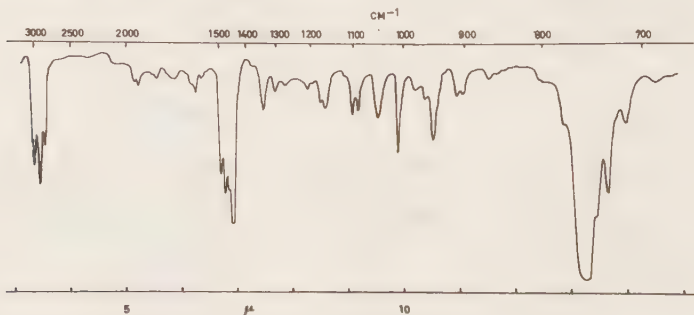
o-Xylylengruppe.

Bei der Behandlung des Salzes (34), das noch mit kleinen Mengen des Ausgangssalzes (31) verunreinigt ist, mit verdünnter Natronlauge wird nach den allgemeinen Regeln für die alkalische Zersetzung von Phosphoniumsalzen der elektronegativste Rest primär als Carbanion abgespalten. In diesem Falle erhält man neben Triphenylphosphinoxid den cyclischen Kohlenwasserstoff 1.2.3.4.7.8-Tribenzocyclodecan (35), der in einer Ausbeute von ca. 40% (bezogen auf das Salz (31)) anfällt:



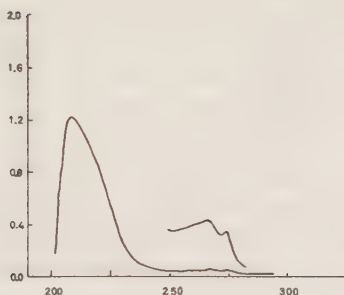
Nach Umkristallisation aus Athanol liegt der Schmelzpunkt bei 94-95°C. Die Struktur der Verbindung wurde durch spektroskopische Methoden gesichert.

IR-Spektrum des Kohlenwasserstoffes (35):



Bei 755 cm^{-1} tritt die für o-disubstituierte Benzolringe charakteristische γ -Schwingung auf. Die CH_2 -Gruppen geben Anlaß zu CH-Deformationsschwingungen bei 1460 cm^{-1} und CH-Valenzschwingungen bei 2850 und 2900 cm^{-1} .

UV-Spektrum:



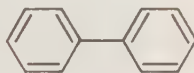
Das UV-Spektrum des Diphenyls enthält eine starke Bande bei 250mp. Die Lage dieser Bande in o,o'- überbrückten Diphenyl-derivaten macht Aussagen möglich über den Grad der Konjugation im Diphenylsystem, der vom Torsionswinkel der beiden Phenylgruppen abhängig ist. Folgende Zahlenwerte lassen sich der Literatur entnehmen (die Winkel sind an Molekülmodellen bestimmt) ⁴⁶⁻⁴⁸:



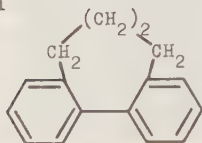
I



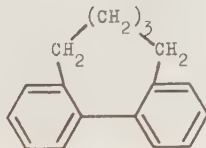
II



III



IV



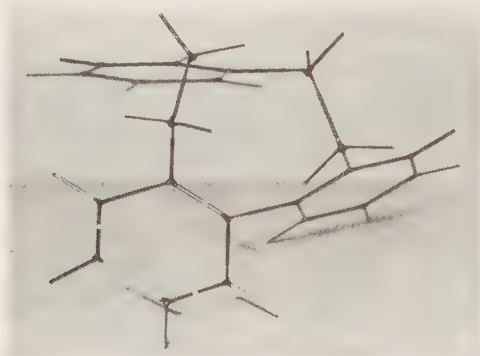
V

-
- ⁴⁶) K.Mislow, M.A.W.Glass, H.B.Hopps, E.Simon u. G.H.Wahl jr.,
J. Am. Chem. Soc. 86, 1710 (1964)
- ⁴⁷) G.H.Beavon, G.R.Bird, D.M.Hall, E.A.Johnson, J.E.Ladbury,
M.S.Lesslie u. E.E.Turner, J. Chem. Soc. 2708 (1955)
- ⁴⁸) K.Mislow, S.Hyden u. H.Schaefer, J. Am. Chem. Soc. 84,
1449 (1962)

Verbindung	Lage der Bande $\mu\mu$	Torsionswinkel $^{\circ}$
I	280	0
II	264	15.3
III	250	30
IV	235	60
V	—	90

Verbindung V mit fünf Methylengruppen in der Brücke zeigt neben einer starken Bande bei 215 $\mu\mu$ nur noch zwei schwache Absorptionen bei 264 und 272 $\mu\mu$; der Torsionswinkel liegt hier nahe bei 90° .

Das UV-Spektrum des Tribenzocyclodecans (35) stimmt mit dem der Verbindung V fast genau überein. Es tritt starke Absorption bei 208 $\mu\mu$ neben sehr schwachen Banden bei 266 und 274 $\mu\mu$ auf. Dies läßt auf einen Torsionswinkel des Diphenylsystems von ca. 90° schließen.



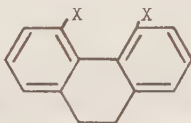
Dreiding-Modell des Tribenzocyclodecans (35)

Am Molekülmodell läßt sich erkennen, daß die dritte Benzogruppe [2.2]-cyclophan-artig über einem der Phenylringe des Diphenyls liegt. Durch Drehung dieses Phenylrings um 180° um die 1.1'-Achse des Diphenyls klappt die Benzogruppe in die entsprechende Lage über dem anderen Phenylrest um. Das Auftreten dieser sterisch nur wenig behinderten Drehung wird auch durch das NMR-

Spektrum der Substanz wahrscheinlich gemacht.

Durch den Ringstrom-Effekt (shielding effect) werden Protonen oberhalb der Ringebene eines aromatischen Systems nach höherem, solche in der Ringebene nach tieferem Feld verschoben. Aus Molekülmodellen o,o'-überbrückter Diphenyle ist zu entnehmen, daß sich die beiden geminalen Methylenprotonen an einem C-Atom der Brücke in ihrer Lage bezüglich der Ebene der benachbarten Phenylringe unterscheiden. Infolge dieser magnetischen Inäquivalenz ist für eine CH₂-Gruppe ein AB-, für eine CH₂-CH₂-Brücke ein A₂B₂-System zu erwarten.

Für Derivate des 9.10-Dihydrophenanthrens liegen folgende Ergebnisse vor ⁴⁹⁾:



VI, a: X = H

b: X = CH₃

c: X - X = CH₂-CH₂

Im 9.10-Dihydrophenanthren VIa erscheinen die Protonen der Äthanbrücke bei 7.18 τ als scharfes Singulett ⁴⁶⁾; ebenso verhält sich das Tetrahydropyren VIc. Auch bei -90°C tritt in diesen beiden Fällen keine Aufspaltung des Singulett ein. Dies spricht für schnelle Klappschwingungen im Molekül, die die Methylenprotonen gleichwertig machen.

In der Verbindung VIb behindern die beiden Methylgruppen die Beweglichkeit des Diphenylsystems. Für die Protonen der Äthanbrücke erhält man daher bei Raumtemperatur das erwartete A₂B₂-System.

Ein Zusammenhang zwischen der Lage der Methylensignale und dem Torsionswinkel des Diphenyls wurde von K. M i s l o w bei den obigen Verbindungen festgestellt ⁴⁶⁾:

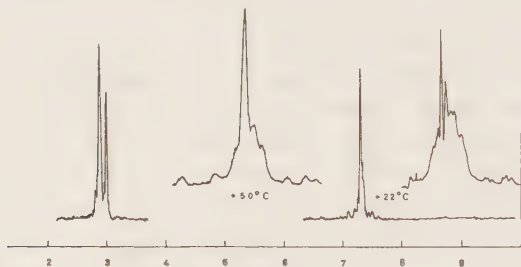
	VIb	VIa	VIc
Methylensignal τ	7.37 m	7.18 s	7.15 s
Winkel	20°	15°	0°

Mit der Vergrößerung des Winkels sinken die τ -Werte. Diese

49) M.Oki, H.Iwamura u. N.Hayakama, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1865 (1964)

Abhängigkeit gilt jedoch nur im Bereich verhältnismäßig kleiner Winkel, wie sich an der Lage des Methylen-signals der Verbindung (35) (s.u.) erkennen läßt.

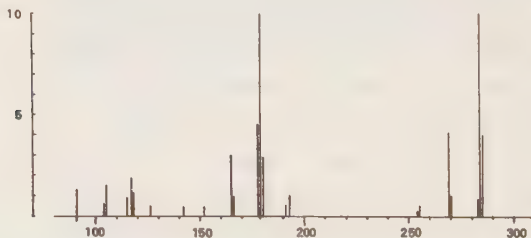
NMR-Spektrum des Kohlenwasserstoffs (35) (in CDCl_3 , Methylen-signale bei 22 und 50°C gedehnt):



Bei Raumtemperatur tritt ein breites Singulett für die acht Methylenprotonen bei 7.30 τ auf. Bei 50°C geht die Aufspaltung des Signals stark zurück, bei tiefer Temperatur (-55°C, o. Abb.) wird noch kein deutliches Multiplett erhalten. Dieser Befund spricht für das Auftreten der oben erwähnten Klappschwingungen, ähnlich denen im 9.10-Dihydrophenanthren.

Die aromatischen Protonen zeigen zwei etwas abgesetzte Multipletts bei 2.86 τ (Diphenylprotonen) und 2.97 τ (Benzolprotonen) im Verhältnis 2 : 1.

Das Massenspektrum des Tribenzocyclodecans (35):



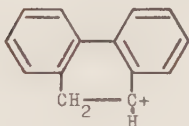
Bei $m/e = 284$ tritt der Molekularpeak auf ($MG = 284.4$), der auch

den Basispeak des Spektrums darstellt. Als Molekülfragmente sind vorhanden:

m/e

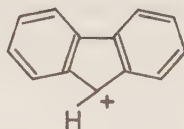


179:



m/e

165 :

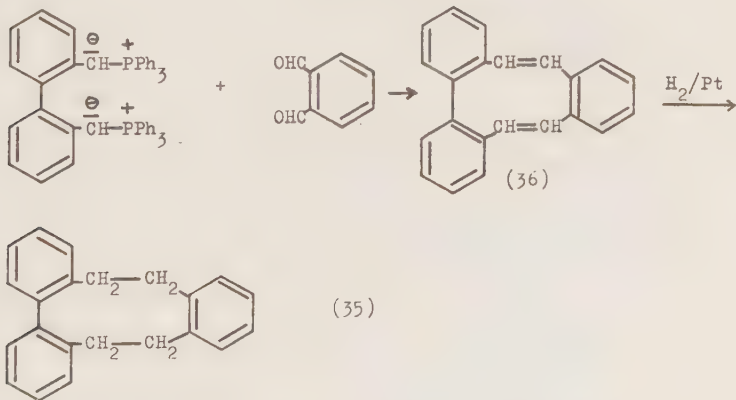


91 :



Das Tropyliumkation entsteht aus einem Benzylion $^+\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$.

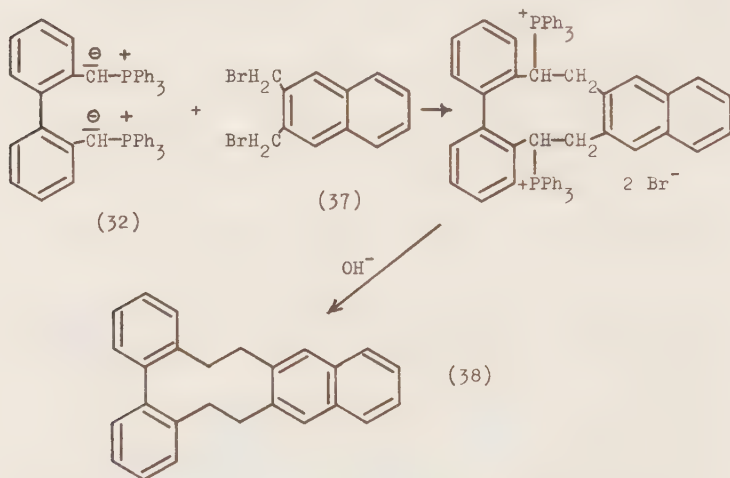
1.2.3.4.7.8-Tribenzocyclodecan (35) wurde später unabhängig von F. S o n d h e i m e r und K. G r o h m a n n synthetisiert ⁴¹⁾:



Das durch cyclisierende Wittig-Reaktion erhaltene 1.2.3.4.7.8-Tribenz[10]annulen (36) (15% Ausbeute) wird durch katalytische Hydrierung in 70-prozentiger Ausbeute in Tribenzocyclodecan (35) übergeführt. Die spektroskopischen Daten der so dargestellten Verbindung stimmen mit den in dieser Arbeit gefundenen Werten überein.

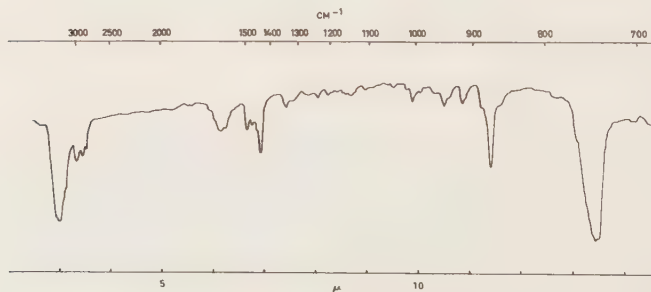
1.2 1.2.3.4-Dibenzo-7.8-(naphtho-2'.3'-)cyclodecan

Durch Umsetzung von 2.3-Di-(bromomethyl-)naphthalin (37) mit dem Bisylid (32) erhält man analog zur vorhergehenden Synthese 1.2.3.4-Dibenzo-7.8-(naphtho-2'.3'-)cyclodecan (38):



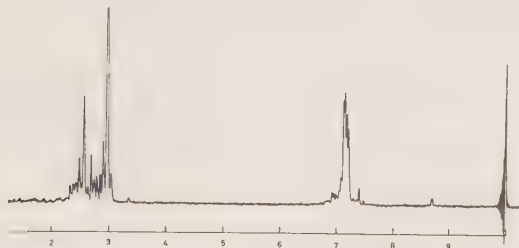
Nach Umkristallisation aus Äthanol hat der Kohlenwasserstoff einen Schmelzpunkt von 135°C. Die Ausbeute beträgt 36% der Theorie.

IR-Spektrum der Verbindung (38):



Neben den für die Methylengruppen zu erwartenden Banden treten zwei sehr intensive Banden bei 745 cm^{-1} (o-disubstituierter Phenylring) und 875 cm^{-1} (1.2.4.5-tetrasubstituierter Phenylring) auf.

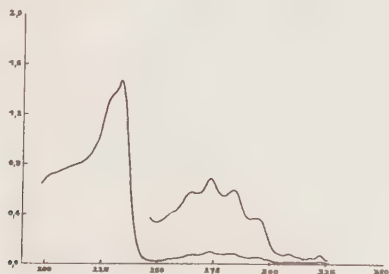
NMR-Spektrum (CDCl_3 , 21°C) :



Hinsichtlich der Aufspaltung der Methylenprotonen gilt das bei der vorhergehenden Verbindung (35) Gesagte. Man beobachtet hier jedoch schon bei Raumtemperatur eine größere Aufspaltung des Signals bei 7.25τ . Dies mag darauf zurückzuführen sein, daß die erwähnten Klappschwingungen infolge der größeren Masse des Naphthalinrestes eine höhere Energie erfordern. Bei -50°C verbreitert sich das Methylensignal etwas, ohne daß jedoch eine deutliche Zunahme der Aufspaltung zu erkennen ist.

Die aromatischen Protonen erscheinen im Bereich von 2.35τ bis 3.15τ als Multiplett. Integration der Signale ergibt das erforderliche Verhältnis von vierzehn aromatischen zu acht aliphatischen Protonen.

UV-Spektrum:



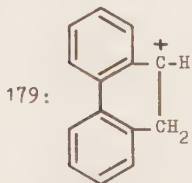
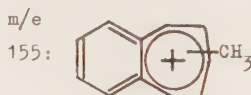
$\lambda_{\max}$ (n-Heptan) : 234, 265 Sch., 274, 284, 295, 323.

Es besteht große Ähnlichkeit mit dem UV-Spektrum des Naphthalins. Die Absorption des Diphenylsystems ist in der erhöhten Extinktion zwischen 210 und 220 m μ zu erkennen.

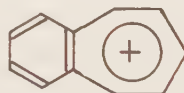
Massenspektrum der Verbindung (38) :

Bei m/e = 334 tritt der Molekularpeak (zugleich Basispeak) auf.

Als charakteristische Fragmente sind vorhanden:



141:

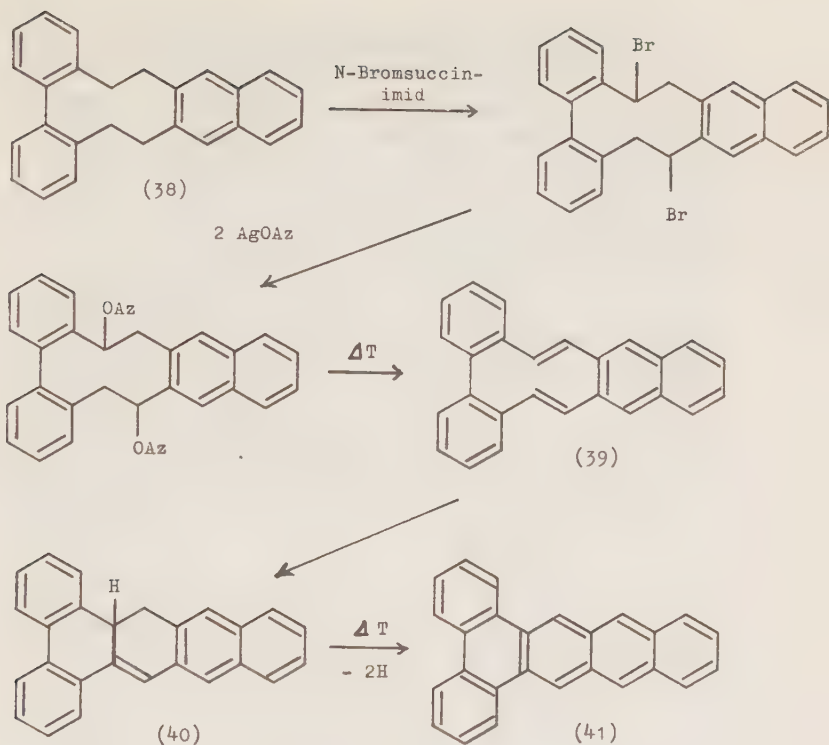


165: Fluorenylium-Kation

Die Benzotropyliumionen entstehen durch Umlagerung aus den entsprechenden Naphthylmethylen-Kationen.

1.2.1 1.2.3.4-Dibenzotetradecen

Durch Bromierung, Umsetzung mit Silberazetat und nachfolgende Thermolyse des Diazetats läßt sich das Dibenzonaphthocyclodecan (38) in das 1.2.3.4-Dibenzotetradecen (41) überführen. Die Ausbeute beträgt ca. 20%. Der Reaktionsweg kann folgendermaßen formuliert werden:



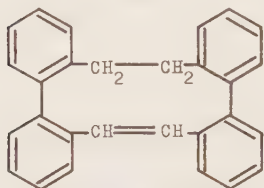
Eine zu (39) $\rightarrow$ (40) analoge Umlagerung wurde von F. S o n d -
h e i m e r und K. G r o h m a n n beschrieben ⁴¹⁾.

Schmelzpunkt (265°C) und UV-Spektrum des Dibenzotetracens (41)
stimmen mit den Angaben der Literatur überein ⁵⁰⁾.

50) E. Clar, Polycyclic Hydrocarbons, London 1964, Vol. 1,
S. 406

1.3 1.2.3.4.7.8.9.10-Tetrabenzo-cyclododecan

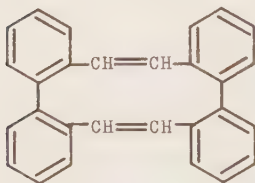
Dieser Kohlenwasserstoff wurde 1955 von G. Wittig und Mitarbeitern ⁵¹⁾ durch eine vielstufige Synthese erstmals dargestellt. Zwischenstufen dieser Synthese sind die Verbindungen (42) und (43a, b) :



(42)

Tetrabenzocyclo-
dodeca-pentaen

Diese Verbindung besitzt nach dem IR-Spektrum eine trans - Doppelbindung.



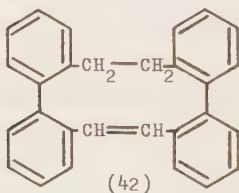
(43a: trans - trans, Fp. 164°C)

(43b: cis - cis, Fp. 297.5°C)

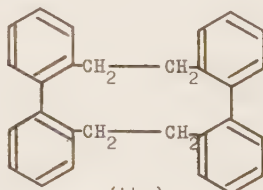
Tetrabenzocyclododeca-
hexaen

Die katalytische Hydrierung der drei Substanzen (42), (43a) und (43b) liefert Tetrabenzocyclododecan (44) in zwei konformeren Formen:

Aus dem Pentaen (42) entsteht ein bei 267-268°C schmelzendes Konformer (44a) :



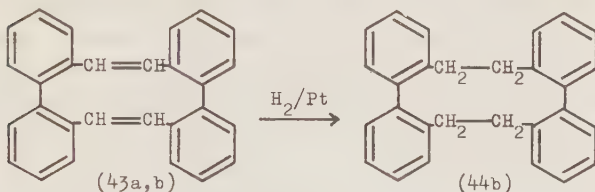
(42)



(44a)

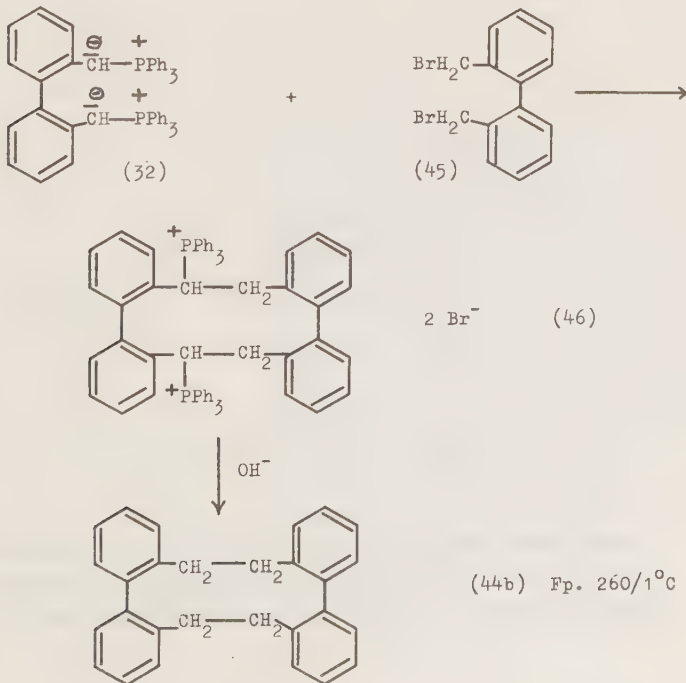
51) G.Wittig, G.Koenig u. K.Claub, Liebigs Ann. Chem. 593,
127 (1955)

Hydrierung der *cis-trans*-Isomeren (43a) und (43b) liefert ein bei 260-261 °C schmelzendes Konformeres (44b) :



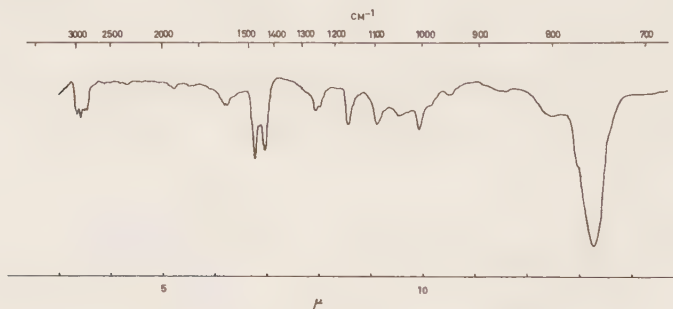
Nach dem neuen Ringschlußverfahren kann das 1.2.3.4.7.8.9.10-Tetrabenzo-cyclododecan (44) auf einfache Weise in guter Ausbeute erhalten werden.

Das Bisylid (32) wird bei ca. 50°C in Benzol mit 2.2'-Di-(bromomethyl-)diphenyl umgesetzt. Auch hier tritt wie bei den vorhergehenden Versuchen aus den erläuterten Gründen keine Umylidierung ein.

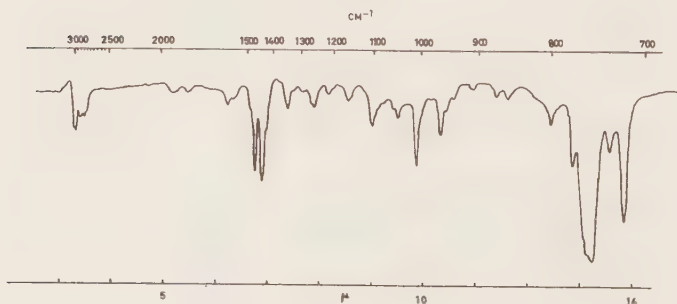


Das Salz (46) wird nicht rein erhalten, es ist durch unumgesetztes Ausgangssalz (31) verunreinigt. Seine Hydrolyse mit Natronlauge ergibt neben geringen Mengen 2.2'-Dimethyldiphenyl (aus (31) entstanden) in 40-prozentiger Ausbeute Tetra-benzocyclododecan in der niedrigschmelzenden Form (44b), Fp. 261°C . Diese läßt sich entsprechend den Angaben der Literatur⁵¹⁾ durch Erhitzen (240°C , 20 min) in die höherschmelzende Form (44a), Fp. $265\text{--}266^{\circ}$ (Fp.Lit.: $267\text{--}268^{\circ}\text{C}$), überführen. Die beiden Konformer unterscheiden sich außer im Schmelzpunkt auch in den IR- und NMR-Spektren.

IR-Spektren:



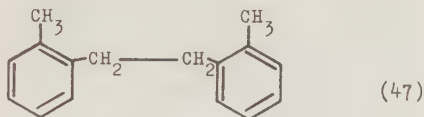
(44a) Fp. $265/6^{\circ}\text{C}$



(44b) Fp. $260/1^{\circ}\text{C}$

Im Spektrum der Verbindung vom Fp. $260\text{--}261^{\circ}\text{C}$ ist die ν -Schwingung des o-disubstituierten Phenyls bei $720\text{--}775\text{ cm}^{-1}$ sehr stark aufgespalten, wie auch von Wittig und Mitarbeitern⁵¹⁾

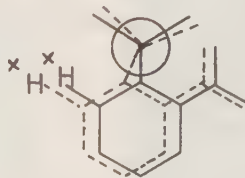
festgestellt wurde. Eine ähnliche Aufspaltung ist auch beim Di-o-tolyl-dibenzyl (47) vorhanden und, wenn auch weniger stark, beim Tribenzocyclodecan (35).



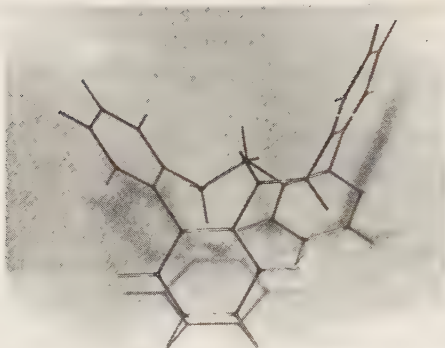
Dagegen zeigt die höherschmelzende Form (44a) eine einheitliche γ -Schwingung bei 750 cm^{-1} . Auch im IR-Spektrum des Tetra-benzocyclododeca-pentaens (42) tritt eine solche einheitliche Bande auf; beide sollten daher eine ähnliche Konformation haben.

Während die Gestalt des Pentaens (42) durch die starre trans-Doppelbindung festgelegt ist, läßt die große Beweglichkeit der Verbindung (44) mehrere Möglichkeiten der räumlichen Konformation zu. Zwei Formen, die wegen der geringen sterischen Behinderung bes. wahrscheinlich erscheinen, sind auf der folgenden Seite als Modelle abgebildet. Sie unterscheiden sich in der Lage der Phenylringe bezüglich der Äthanbrücken.

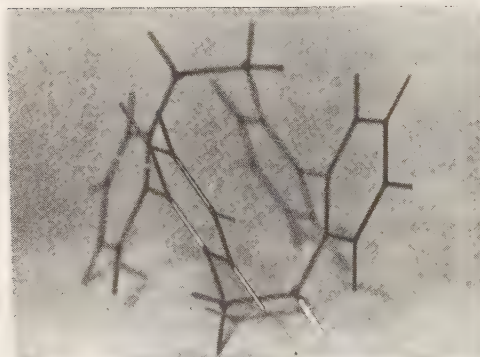
In der cisoiden Form behindern sich die mit einem Stern markierten H-Atome relativ stark:



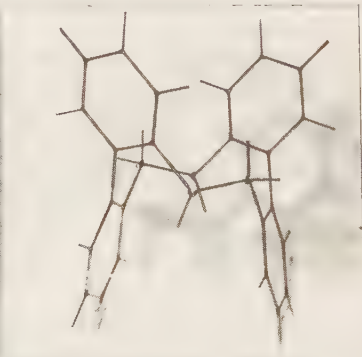
Man kann annehmen, daß sie an den CH-Waggingschwingungen der übrigen Ringprotonen weniger teilnehmen können, sodaß die Phenylringe teilweise 1.2.3-trisubstituierten Ringen ähneln. Derartig substituierte Benzolringe zeigen im IR-Spektrum neben einer Bande bei 750 cm^{-1} eine etwas schwächere Bande bei $680-725\text{ cm}^{-1}$ ⁵²). Auch das cis-cis-Diolefin (43a) zeigt starke Aufspaltung in dem zur Diskussion stehenden IR-Bereich.



Dreiding-Modell des trans - 1.2.3.4.7.8.9.10 - Tetrabenzocyclododeca-pentaens (42)



Cisoid Form



Transoid Form

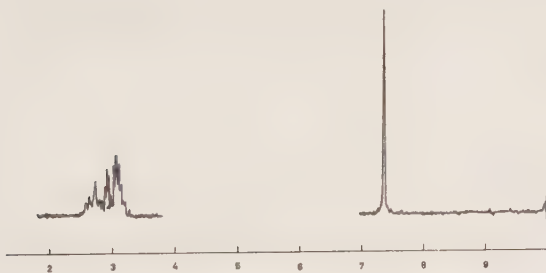
Dreiding-Modelle der beiden Konformeren des Kohlenwasserstoffs (44)

Dies würde erlauben, der Verbindung (44b) vom Schmelzpunkt 260/1 °C auf Grund der Banden bei 755 und 720 cm^{-1} die cisoide Struktur zuzuordnen.

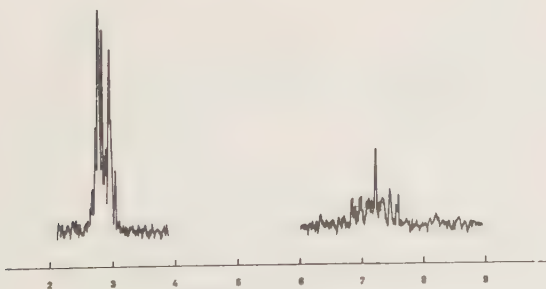
In der transoiden Form können alle Phenylwasserstoffatome ohne gegenseitige Behinderung schwingen.

NMR-Spektren:

Die beiden Konformeren zeigen völlig verschiedene NMR-Spektren. Bei der niedrigschmelzenden Form (44b) tritt für die Methylenprotonen ein scharfes Singulett bei 7.35 τ auf. Es sind also sämtliche acht Methylenprotonen äquivalent; dies ist offensichtlich durch die Beweglichkeit des Moleküls verursacht. Die aromatischen Protonen geben zwei etwas abgesetzte Multipletts (Verhältnis 1:3) im Bereich von 2.5 bis 3.25 τ .



NMR - Spektrum von (44b)

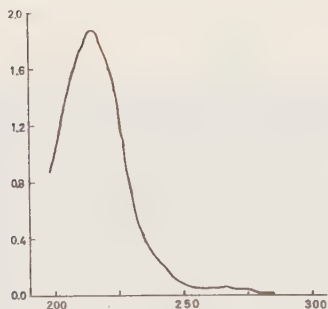


NMR - Spektrum von (44a)

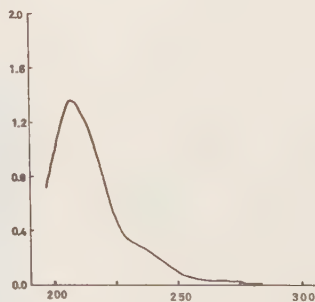
52) L.J.Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, 2. Auflage, Darmstadt 1966, S. 63

In der höherschmelzenden Form (44a) erscheinen die Methylenprotonen als stark aufgespaltenes Multiplett bei 6.8 bis 7.7 τ (zentriert bei 7.20 τ). Das Multiplett zwischen 2.6 und 3.05 τ entspricht den aromatischen Protonen.

An Molekülmodellen läßt sich zeigen, daß in der cisoiden Form die Methylenprotonen im wesentlichen nur dem Einfluß des unmittelbar benachbarten Phenylrings ausgesetzt sind und durch geringfügige Drehungen fast gleichwertig werden. In der transoiden Form ist die magnetische Inäquivalenz der Methylenprotonen bedeutend größer. Zusätzlich ist die Beweglichkeit des Ringsystems eingeschränkt durch abstoßende Kräfte der π -Elektronen, die bei Verringerung des Abstands zwischen zwei parallelen Benzolringen wirksam werden. Diese Überlegungen erklären die starke Aufspaltung des Methylensignals und stützen die bereits auf Grund der IR-Spektren vorgenommene Zuordnung der beiden Konformeren. UV-Spektren:



(44a, Fp. 265/6°)



(44b, Fp. 260/1°)

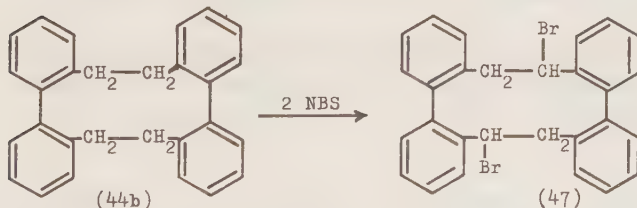
Der Unterschied der UV-Spektren ist gering, zudem fällt das Absorptionsmaximum in den ungünstigen Bereich nahe 210 mμ, sodaß es mit dem zur Verfügung stehenden Spektrographen nicht genau reproduzierbar war. Bei der Verbindung (44a) erscheint das Maximum jedoch geringfügig bathochrom verschoben mit etwas höherer Extinktion gegenüber (44b).

Die Massenspektren der beiden Konformeren zeigen keine wesentlichen Unterschiede. Der Molekularpeak erscheint in jedem Falle bei $m/e = 360$.

1.3.1 Versuche zur Einführung von Doppelbindungen in die Äthanbrücke der beiden Formen des Tetrabenzocyclododecans (44).

Es erschien erfolgversprechend, durch Behandlung der Kohlenwasserstoffe (44) mit N-Bromsuccinimid ⁵³⁾ in den beiden Äthanbrücken je ein H-Atom durch Brom zu ersetzen und das Verhalten der Dibromide gegenüber Eliminierung von Bromwasserstoff zu prüfen. Da für die entsprechenden Olefine mit cis-trans-Isomerie zu rechnen ist, sollten sich Rückschlüsse ziehen lassen auf die sterischen Verhältnisse in den beiden Formen der Verbindung (44).

a) Bromierung der niedrigschmelzenden Form (44b) (cisoide Form) :



Das Dibromid (47) kristallisiert aus Cyclohexan in Kristallen vom Schmelzpunkt 260-262 °C (geringe Zersetzung). Die Ausbeute beträgt ca. 78% der Theorie.

NMR - Spektrum: (CDCl₃) :

Aromatische Protonen: 2.15 τ (m, 2)
2.5 - 3.1 τ (m, 14)

Aliphatische Protonen: 5.65 - 6.50 τ (m, 6)

Massenspektrum: Molekularpeak bei $m/e = 518$ (MG = 518.1)

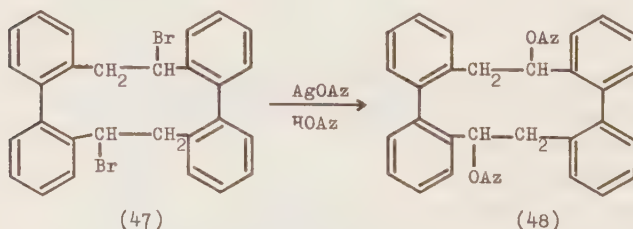
53) C.Djerassi, Chem. Reviews 43, 271 (1948)

Bei den Versuchen, aus der Verbindung (47) Bromwasserstoff zu eliminieren, wurde in keinem Falle eines der in der Literatur ⁵¹⁾ bereits beschriebenen cis-trans-isomeren Olefine (43) erhalten. Mit siedendem N,N-Dimethylanilin entsteht eine dunkelblaue Lösung, aus der durch Ansäuern nur eine geringe Menge einer bromhaltigen Substanz zurückerhalten wird.

Ähnlich ergebnislos verlaufen Versuche, mit alkoholischer Kalilauge oder Kalium-t.-butylat in t.-Butanol aus (47) Bromwasserstoff abzuspalten. Offensichtlich kann in diesen Fällen der für E₂-Eliminierungen erforderliche trans-orientierte Übergangszustand wegen der begrenzten Beweglichkeit der Athanbrücke nicht gebildet werden. Außerdem läßt sich am Molekülmodell zeigen, daß bei entsprechender Lage der Bromatome die Base aus einer Richtung angreifen muß, in der ihre Annäherung durch die Phenylgruppen sehr stark behindert ist.

Eine monomolekulare E₁-Eliminierung ist ebenfalls in Betracht zu ziehen. Sie erfordert jedoch die intermediäre Bildung eines Carboniumions mit ebener Bindungsanordnung; dies bewirkt unter Umständen eine wesentliche Erhöhung der Ringspannung.

Für die Möglichkeit eines monomolekularen Mechanismus spricht die Reaktion des Dibromids (47) mit Silberazetat in Eisessig. Hierbei erhält man in glatter Reaktion das entsprechende Diazetat (48):



Die Verbindung (48) schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 212 - 213 °C.

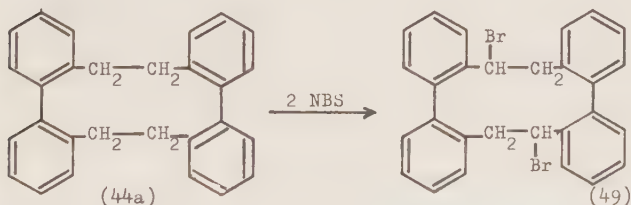
NMR - Spektrum (CDCl_3) :

Aromatische Protonen: 2.20 τ (m,2)
 2.50 - 3.20 τ (m,14)
 Methin-Protonen : 4.65 τ (2d,2)
 Methylen-Protonen : 6.85 - 7.05 τ (m,4)
 Methyl-Protonen : 8.20 τ (s,6)

IR - Spektrum: $\nu_{\text{C=O}} = 1730 \text{ cm}^{-1}$

Durch thermische Zersetzung des Diazetats (48) erhält man unter Abspaltung von Essigsäure eine geringe Menge des cis-cis-Diolefins (43) ⁵¹⁾ und einen neuen Kohlenwasserstoff (50) vom Schmelzpunkt 256°C , über den auf Seite 36 bzw. 38 näher berichtet wird.

b) Bromierung der höherschmelzenden Form (44a) (transoide Form) :



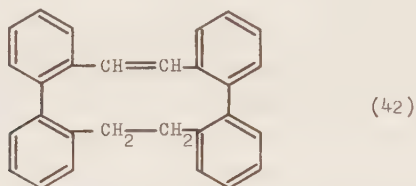
Im Gegensatz zum Dibromid (47) ist die Verbindung (49) wenig stabil. Die Darstellung muß schonend durchgeführt werden; bei zu langer Reaktionsdauer und zu hoher Temperatur verliert die Substanz Bromwasserstoff. Das Dibromid (49) wird in ca. 90-prozentiger Ausbeute erhalten. Es ist durch etwas Monobromid verunreinigt (Analyse!), von dem es sich durch Umkristallisieren infolge seiner Empfindlichkeit nur schlecht trennen läßt. Der Schmelzpunkt liegt bei $182-185^\circ\text{C}$ (starke Zersetzung).

NMR - Spektrum (CDCl_3) :

Aromatische Protonen: 2.05 τ (m,2)
 2.3 - 3.1 τ (m,14)
 Aliphatische Protonen: 5.22, 5.45 τ (2d,2)
 6.1 - 7.1 τ (m,4)

Im Massenspektrum erscheint der Molekularpeak bei $m/e = 518$ (MG der Verbindung 518.1) .

Unterwirft man das Dibromid den zur Eliminierung von Bromwasserstoff geeigneten Bedingungen (methylalkohol. Kalilauge, N,N-Dimethylanilin), so erhält man in sehr geringer Ausbeute (5-8% d. Th.) die Verbindung (42) :

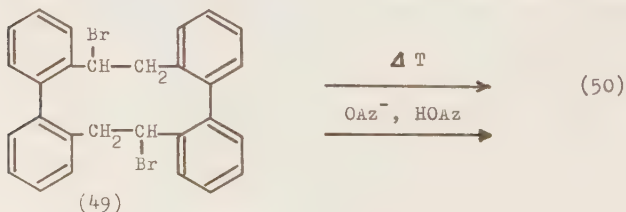


Schmelzpunkt und IR-Spektrum stimmen mit den Angaben der Literatur ⁵¹⁾ überein. Der Kohlenwasserstoff entsteht offensichtlich durch HBr-Abspaltung aus dem in (49) enthaltenen geringen Anteil Monobromid. Er besitzt eine trans-Doppelbindung ($\nu_{CH=CH \text{ tr.}} 947 \text{ cm}^{-1}$) und eine transoide Äthanbrücke. Da die angewandten Reaktionsbedingungen mild sind, kann auch für den Ausgangskohlenwasserstoff (44a) eine transoide Struktur angenommen werden wie sie bereits aus den spektroskopischen Daten abgeleitet wurde.

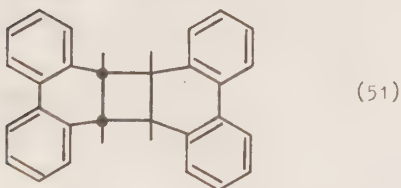
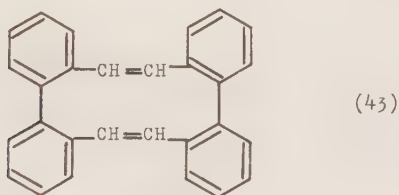
Neben (42) wird in wechselnden Mengen die anschließend beschriebene Substanz (50) erhalten.

Thermische Zersetzung des Dibromids (49):

Beim Erhitzen verliert (49) zwei Moleküle Bromwasserstoff unter Bildung eines neuen Kohlenwasserstoffs (50). Diese Reaktion tritt teilweise schon bei der Herstellung des Dibromids ein.



Besser erhält man (50) durch Umsetzung von (49) mit Silberazetat oder wasserfreiem Natriumazetat in Eisessig (Ausbeute 40-45% d. Th.) als farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 256 °C. Nach der Analyse liegt ein Kohlenwasserstoff der Summenformel $C_{28}H_{20}$ vor. Diese Zusammensetzung wird durch das massenspektroskopisch bestimmte Molekulargewicht 356 (MG = 356.47) bestätigt. Es handelt sich mit Sicherheit nicht um ein Isomeres aus der Reihe der cis-trans- Hexaene (43) oder das Cyclobutanderivat (51):



Die spektroskopischen Daten dieser Substanzen sind in der Literatur beschrieben ⁵¹⁾, sie stimmen mit den Beobachtungen an (50) nicht überein. Verbindungen der Struktur (51) zerfallen leicht in zwei Moleküle Phenanthren ⁵¹⁾, dagegen ist (50) unzersetzt bei ca. 200 °C im Hochvakuum sublimierbar. Mit größter Wahrscheinlichkeit entsteht (50) aus dem Dibromid (49) durch eine transannulare Reaktion, die auf Grund der Beweglichkeit des Ringsystems bei der annahme der transoiden Struktur leicht eintreten kann. Die cisoide Form läßt eine solche Reaktion etwas weniger leicht zu. Die Unterschiede in der Reaktionsweise der beiden Konformeren (44a) und (44b) rechtfertigen ebenfalls die Zuordnung, die auf Grund der spektroskopischen Daten getroffen wurde:

(44a) Fp. 265/6 °C : Transoide Form

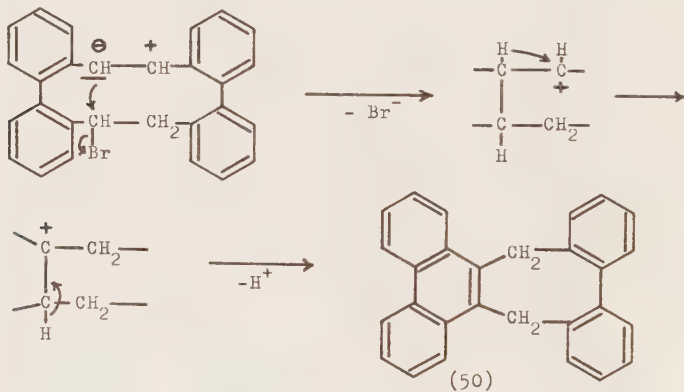
(44b) Fp. 260/1 °C : Cisoide Form

Den endgültigen Beweis müßte eine Röntgenstrukturanalyse erbringen.

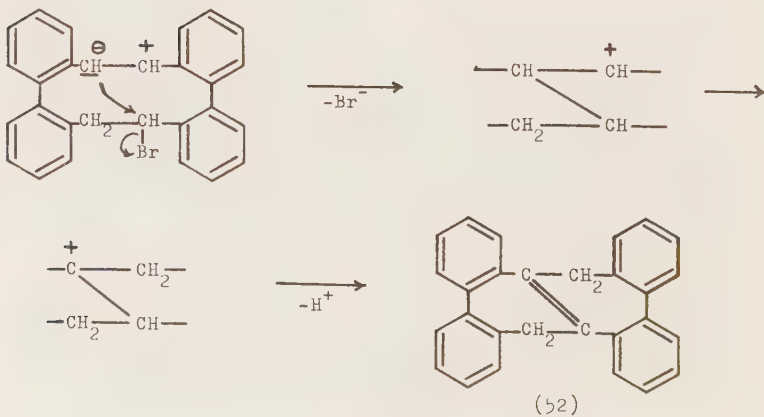
1.3.2 Untersuchung der Struktur des Kohlenwasserstoffs (50)

Für die Bildung von (50) kommen folgende Mechanismen in Frage:

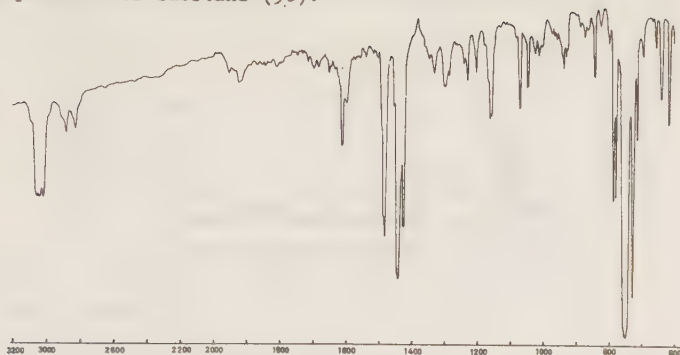
a)



b)

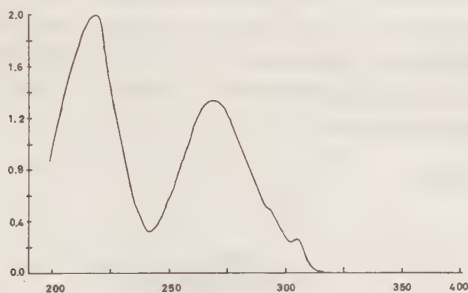


IR-Spektrum der Substanz (50):



Die CH-Valenzschwingungen bei 2840, 2890 und 2925 cm^{-1} und die CH-Deformationsschwingung bei 1480 cm^{-1} machen das Vorhandensein einer CH_2 -Gruppe sehr wahrscheinlich. Die etwas aufgespaltene Bande bei 750 cm^{-1} zeigt o-Disubstitution an.

UV - Spektrum:

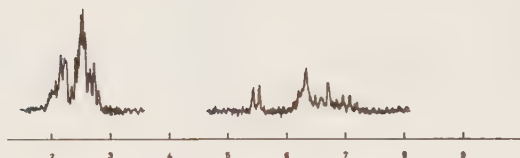


λ_{max} (n-Heptan): 217, 270, 306 (Sch.).

Auf Grund des UV-Spektrums läßt sich die Struktur (52) mit zwei kondensierten Siebenringen ausschließen. Verbindungen dieser Art zeigen bei ca. 230 mμ eine dem konjugierten Diphenylsystem zuzuschreibende maximale Absorption ⁵⁴⁾. Dagegen besteht starke Ähnlichkeit mit den UV-Spektren des 9.10-Dihydrophenanthrens (λ_{max} : 209, 265, 299 Sch) oder des 9.10-Dibromomethyl-phenanthrens (λ_{max} : 263, 280 Sch, 315).

54) G.H.Beavon u. E.A.Johnson, J. Chem. Soc. 650 (1957)

NMR - Spektrum der Verbindung (50) (in AsCl_3):



Die Substanz ist in Arsentrichlorid oder Pentadeutero-brombenzol nur wenig löslich; die Qualität des Spektrums läßt daher eine Integration nicht zu.

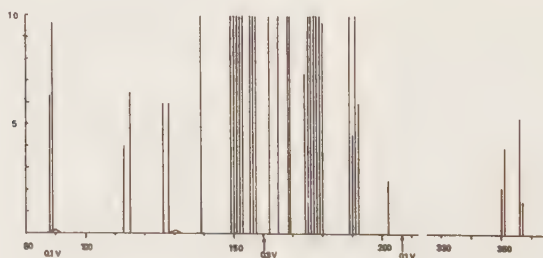
Aromatische Protonen: 1.9 - 2.9 τ (m)

Aliphatische Protonen: 5.5 τ (d)

6.1 - 7.2 τ (m)

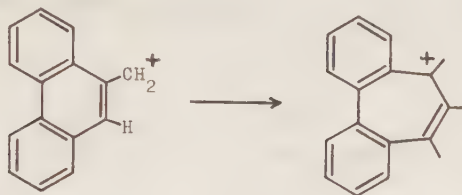
Das Signal bei 6.1 - 7.2 τ läßt seiner Lage nach mit Sicherheit auf Methylengruppen schließen. Die teilweise bei tiefem Feld erscheinenden aromatischen Protonen sprechen für das Vorhandensein einer Phenanthrengruppe.

Massenspektrum:

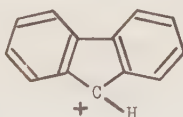


Der Molekularpeak erscheint bei $m/e = 356$. Bei $m/e = 178$ liegt der Basispeak des Spektrums, der dem Phenanthren-Ion entspricht.

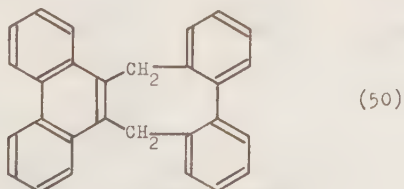
Der intensive Peak bei $m/e = 191$ ist einem Dibenzotropylium-ion zuzuordnen:



Ein weiteres Bruchstück ist das bei $m/e = 165$ erscheinende Fluorenylium-Kation:



Das Massenspektrum bestätigt die für (50) vorgeschlagene Struktur eines 1.2 - (Phenanthro-9'.10')-4.5.6.7-dibenzocyclooctan:



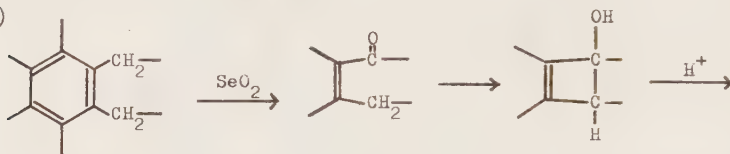
1.3.3 Oxydation von (50) mit Selendioxid

Durch Oxydation mit Selendioxid ⁵⁵⁾ sollten sich die Methylengruppen im Kohlenwasserstoff (50) in Ketogruppen überführen lassen.

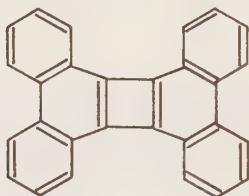
Die Reaktion führt jedoch nicht zur Bildung des entsprechenden Diketons. Man erhält in fast quantitativer Ausbeute einen in dunkelgelben Nadeln kristallisierenden neuen Kohlenwasserstoff (53). Analyse und massenspektroskopische Molekulargewichtsbestimmung ergeben die Summenformel $C_{28}H_{16}$ (MG = 352).

Die Substanz schmilzt unzersetzt bei 218-219 °C. Die Summenformel $C_{28}H_{16}$ läßt sich mit der Struktur eines "Biphenanthrylens" (53) vereinbaren. Für die Entstehung dieser Substanz sind zwei Wege möglich:

a)

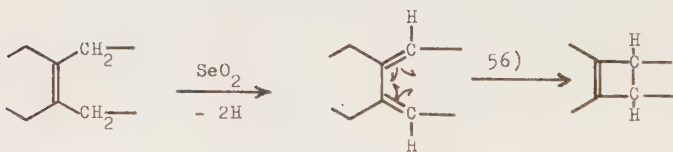


(50)

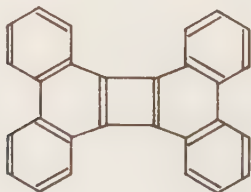


(53)

b)



(50)



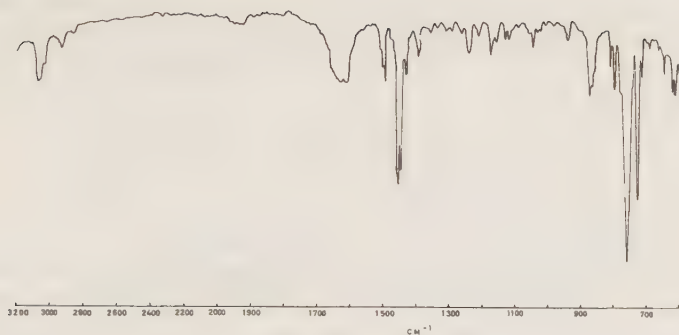
(53)

Spektroskopische Daten der Verbindung (53):

55) N.Rabjohn, Org. Reactions 5, 331 (1949)

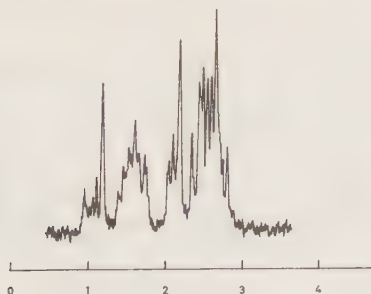
56) vgl. E.Vogel, F.Frass u. J.Wolpers, Angew. Chem. 75, 979 (1963)

IR-Spektrum:



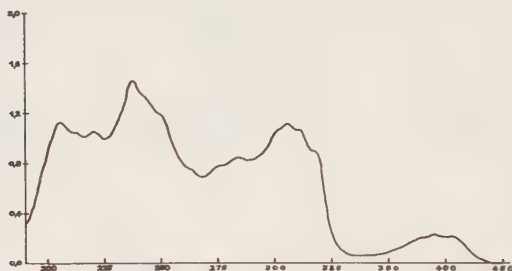
Bei 725 und 755 cm^{-1} treten γ -Schwingungen der o-disubstituierten Benzolgruppen auf. Die in der Ausgangssubstanz (50) einer CH_2 -Gruppe zugeschriebene Deformationsschwingung bei 1480 cm^{-1} ist nicht mehr vorhanden.

NMR-Spektrum (in Pentadeuterobrombenzol):



Es treten nur aromatischen Protonen zuzuordnende Signale auf im Bereich von 0.9-1.3 $\tau(\text{m})$, 1.3-1.9 $\tau(\text{m})$ und 1.9-2.9 $\tau(\text{m})$. Die Multipletts unter 2 τ sind charakteristisch für die Protonen in der 4- und 5-Stellung des Phenanthrensystems.

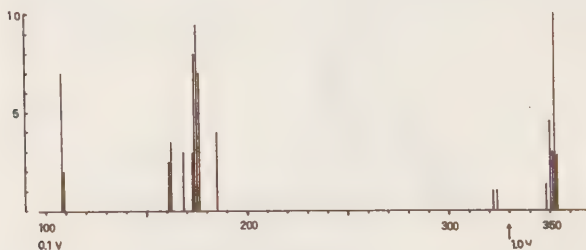
UV -Spektrum (n-Heptan):



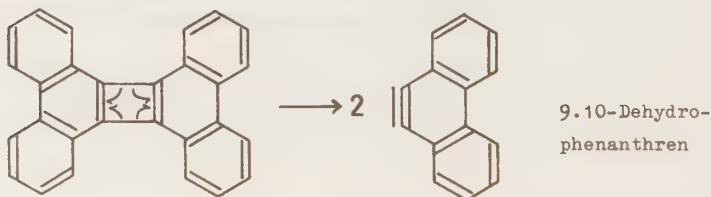
λ_{max} : 238, 250 Sch, 275, 284, 306, 311, 318 Sch, 390,
410-420 m μ .

Das Spektrum ähnelt in seiner Struktur den in der Literatur für die unten erwähnten Biphenylenderivate angegebenen Kurven, ist jedoch nach höheren Wellenlängen verschoben.

Massenspektrum:

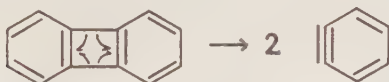


Außer dem Molekölion bei $m/e = 352$ tritt als intensives Bruchstück die Masse $m/e = 176$ auf. Dies entspricht folgendem Zerfall:



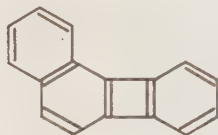
Ein dem Phenanthren entsprechendes Ion ($m/e = 178$) ist nicht vorhanden.

Das Massenspektrum unterstützt die vorgeschlagene Struktur wesentlich. Auch im Massenspektrum des Biphenylens ist Dehydrobenzol das intensivste Bruchstück ⁵⁷⁾;



Angesichts der in vielen Fällen beobachteten Instabilität von benzosubstituierten Biphenylenderivaten erscheint die Beständigkeit der Verbindung (53) überraschend. In der Literatur ist bisher die Synthese folgender Benzobiphenylene beschrieben:

(54)



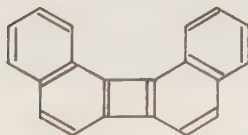
Stabil, subl. im Vakuum bei 100 °C, wird von UV-Licht zerstört ⁵⁸⁾

(55)



Stabil bis 275 °C ⁵⁹⁾

(56)



Lichtempfindlich, Zersetzung bei 160 °C ⁵⁸⁾

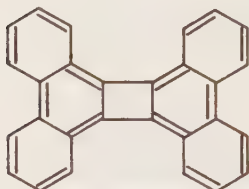
Es läßt sich ein Zusammenhang erkennen zwischen der Stabilität der Substanzen und dem Doppelbindungsgrad der am Vier-

57) A.Cornu u. R.Massot, Compilation of Mass Spectral Data, London 1966

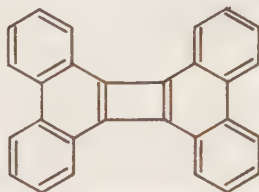
58) M.P.Cava u. J.F.Stucker, J. Am. Chem. Soc. 77, 6022 (1955)

59) R.F.Curtis u. G.Viewanath, Chem. and Ind. 1174 (1954)

ring beteiligten Bindungen. So ist (55) durch den geringen Doppelbindungsanteil der 2.3-Bindung des Naphthalins stabil, während in den weniger stabilen Substanzen (54) und (56) die 1.2-Bindung mit ihrem hohen Doppelbindungscharakter beteiligt ist.



(53a)



(53b)

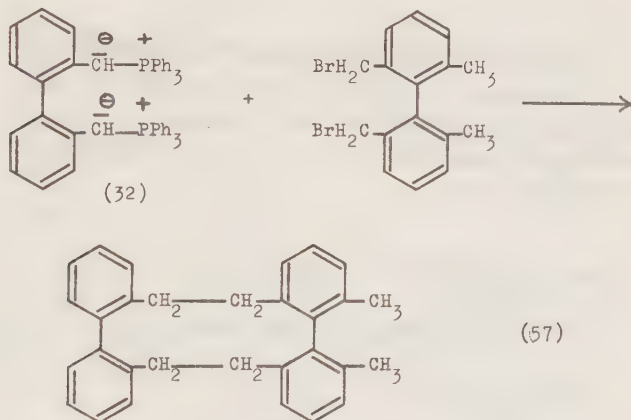


(53c)

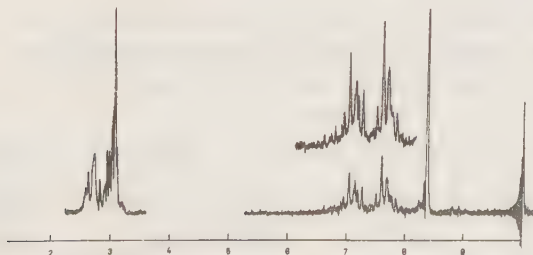
Die Struktur (53b) ist aus diesem Grund an sich bes. ungünstig, da die 9.10-Bindung des Phenanthrens einen sehr hohen Doppelbindungsanteil hat. Ihr Gewicht wird aber durch die zusätzlich möglichen Strukturen (53a) und (53c) vermindert.

1.4 1.2.3.4-Di-(3'-methyl-benzo-)7.8.9.10-dibenzo-
cyclododecan

Wird das Bisylid (32) mit 2.2'-Di-(brommethyl-) 6.6'-dimethyl-diphenyl umgesetzt, so erhält man nach alkalischer Hydrolyse des intermediären Salzes den Kohlenwasserstoff (57):



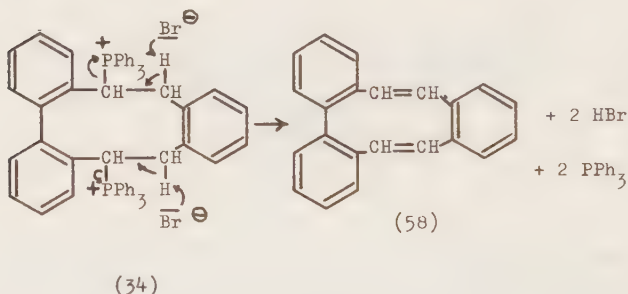
Bei dieser Verbindung wird beim Erhitzen auf 220 °C keine Umwandlung beobachtet, IR- und NMR-Spektren verändern sich nicht. Dies ist auf die hindernde Wirkung der beiden Methylgruppen zurückzuführen, da die bei (44a,b) auftretende Umwandlung eine Drehung erfordert, die über einen Zwischenzustand mit einer ebenen Diphenylgruppe verläuft. NMR - Spektrum ($\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$, 22 °C):



Die Methylengruppen erscheinen als sehr breites Multi-
plett zentriert bei 7.35 τ . Die Methylgruppen geben ein
Singulett bei 8.30 τ , die aromatischen Protonen liegen
bei 2.3 - 3.2 τ (m). Bei der Aufnahme des Spektrums bei
100 $^{\circ}\text{C}$ ist keine Abnahme der Aufspaltung zu beobachten.

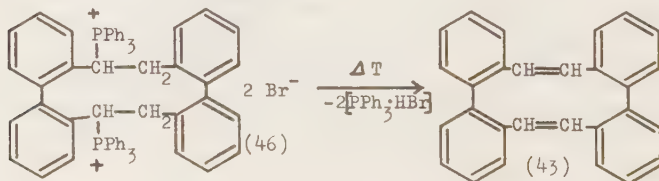
1.5 Thermische Zersetzung einiger Phosphoniumsalze

Infolge der aktivierten B-H-Atome sollte bei den
cyclischen Phosphoniumsalzen durch Erhitzen eine Eli-
minierung von Halogenwasserstoff und Triphenylphosphin
zu erreichen sein:

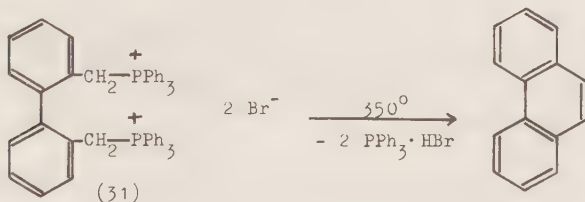


Es kann aber weder das Diolefin (58) noch eines seiner
in der Literatur beschriebenen Folgeprodukte ⁴¹⁾ erhal-
ten werden. Neben Triphenylphosphinhydrobromid läßt sich
nur Phenanthren isolieren.

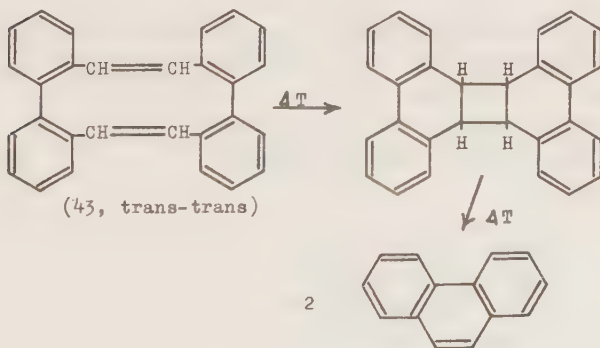
Dagegen liefert das Salz (46) eine geringe Menge des cis-
cis-Diolefins (43), das durch den Schmelzpunkt und Ver-
gleich des UV- und IR-Spektrums mit den Angaben der Li-
teratur ⁵¹⁾ identifiziert wurde:



Daneben erhält man beträchtliche Mengen Phenanthren. Dieses stammt zum Teil aus dem Ausgangssalz (31), das in den verwendeten Salzen (34) und (46) als Verunreinigung enthalten ist. Ein Kontrollversuch zeigt, daß die Pyrolyse von (31) in 80-prozentiger Ausbeute Phenanthren liefert:



Phenanthren kann andererseits auch als Folgeprodukt von Substanzen mit einer Cyclobutanstruktur auftreten, die ihrerseits aus den cyclischen Olefinen entstehen. Ein solcher Fall ist in der Literatur beschrieben ⁵¹⁾:

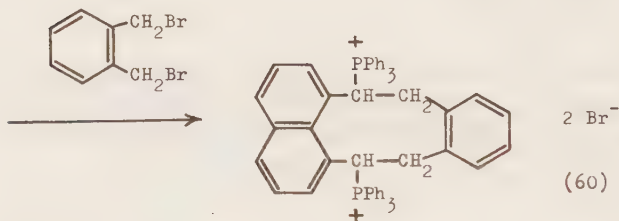
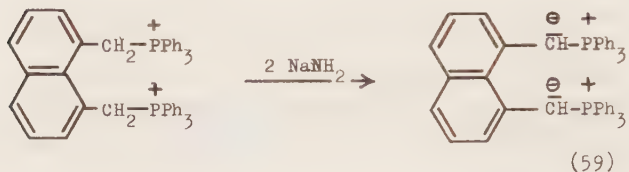


Im Falle des Salzes (46) kann dieser Weg nicht ausgeschlossen werden.

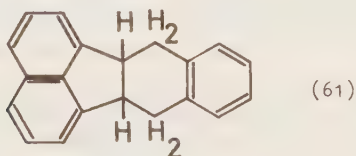
2. Umsetzungen von Naphthalin-1.8-bis-(methylen triphenylphosphoran) mit Dibromiden

2.1 9.10.13.14 - Tetrahydro - 11.12 - benzofluoranthen

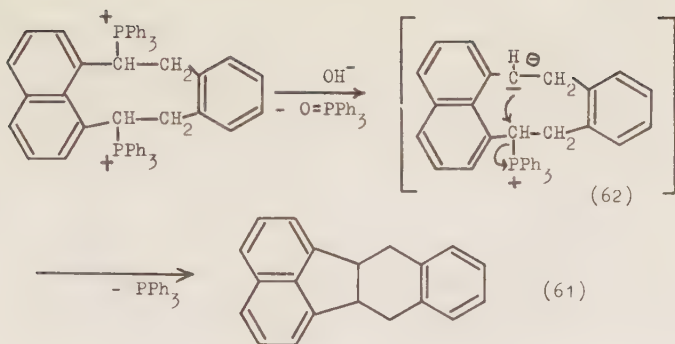
Die Reaktion des Bisylids (59) mit o-Xylylendibromid verläuft analog zu den oben beschriebenen Umsetzungen:



Das Salz (60) konnte nicht ganz rein erhalten werden. Bei seiner alkalischen Zersetzung entsteht eine Verbindung, für die durch spektroskopische und chemische Untersuchungen die Struktur eines 9.10.13.14-Tetrahydro-11.12-benzofluoranthens (61) gesichert ist.



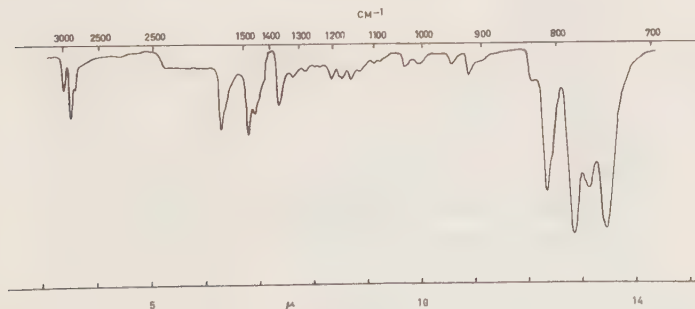
Die Entstehung dieser Verbindung kann nach folgendem Mechanismus erklärt werden:



Das entstehende Carbanion (62) greift synchron in einer transannularen Reaktion das benachbarte am Naphthalinrest sitzende C-Atom an und verdrängt von diesem Triphenylphosphin. Beispiele für derartige Reaktionen an 1.8-disubstituierten Naphthalinderivaten sind in der Literatur beschrieben⁶⁰⁾. Bei den Umsetzungen des Diphenylbisylids (32) ist ein solcher transannularer Angriff wegen der großen Entfernung der beteiligten C-Atome nicht möglich.

Der Kohlenwasserstoff (61) wird in 44-prozentiger Ausbeute erhalten. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 157 °C.

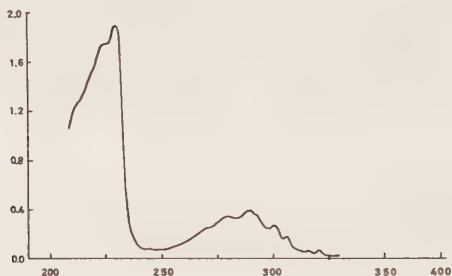
IR - Spektrum:



745 cm^{-1} : o - Disubstitution am Benzolring

780 und 812 cm^{-1} : 1.2.3-Trisubstitution (Naphthalin-system)

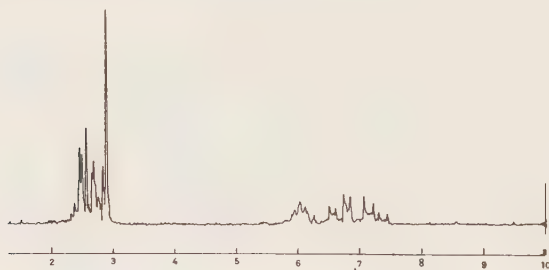
UV-Spektrum:



λ_{max} (n-Heptan) : 229, 279, 290, 301, 306, 320 mp.

Die Struktur des Spektrums entspricht im wesentlichen dem UV-Spektrum des 1,8-Dimethyl-naphthalins, abgesehen von der bathochromen Verschiebung des zweiten Maximums um ca. 5 mp.

NMR-Spektrum (CDCl_3) :

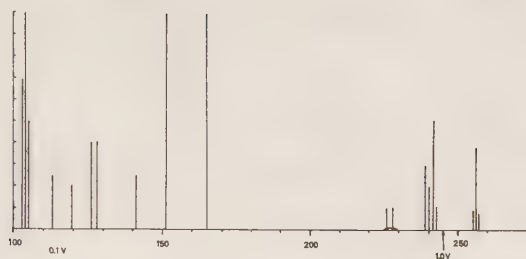


Aromatische Protonen: 2.35 - 3.0 τ (m,10)

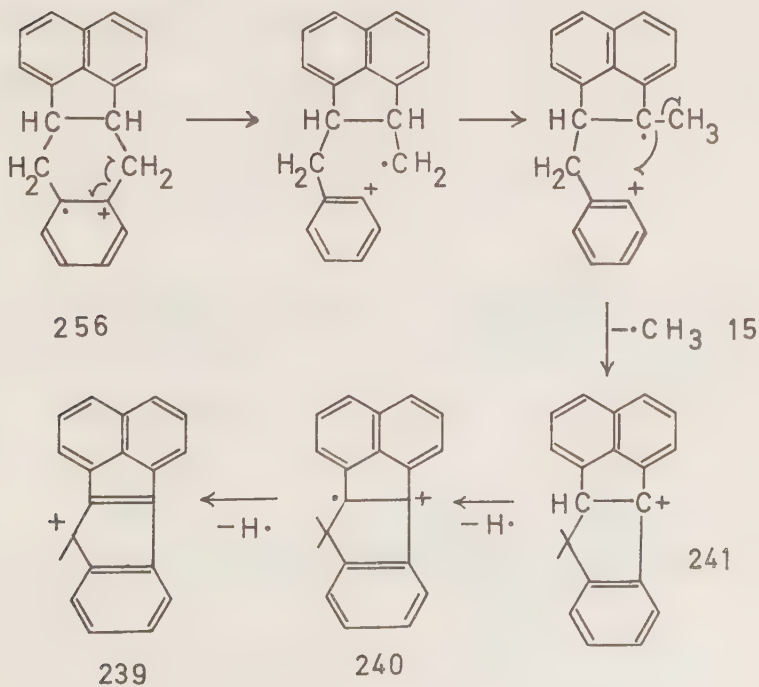
Methin-Protonen : 5.90 - 6.30 τ (m,2)

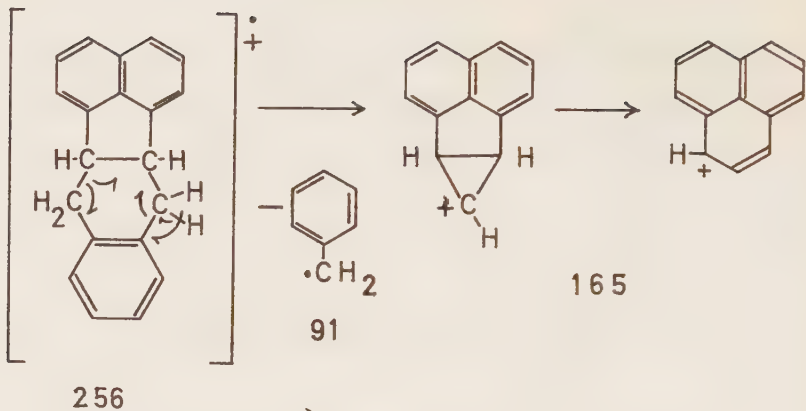
Methylen-Protonen : 6.50 - 7.15 τ (m,4)

Massenspektrum:

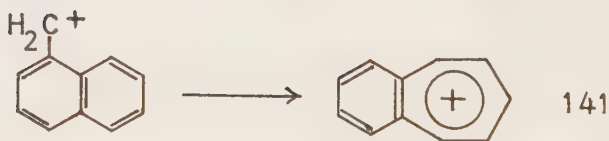
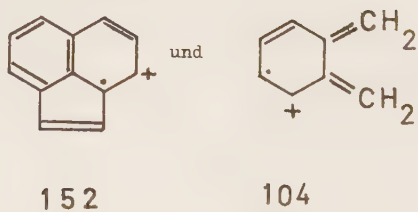


Der Molekularpeak bei $m/e = 256$ ist der Basispeak des Spektrums.





Retro-Diels-Alder-
Zerfall



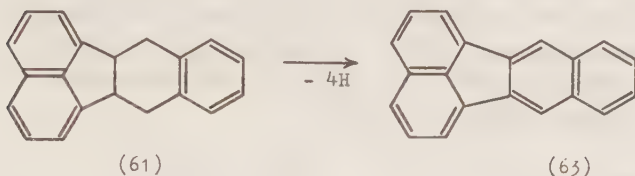
Benzotropylium-Ion

128 : $[M]^{++}$

126 : Acenaphthylen (152) - Azetylen (26).

2.1.1 11.12 - Benzofluoranthen

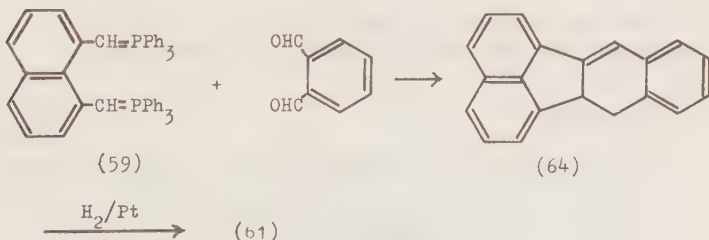
Der Kohlenwasserstoff (61) kann mit Selendioxid oder Dichlor-dicyan-benzochinon zum bekannten 11.12-Benzofluoranthen (63) dehydriert werden:



Fp. 216 °C (Lit.: 217 °C)⁶¹⁾

Das UV-Spektrum von (63) stimmt mit dem in der Literatur ⁶¹⁾ angegebenen überein. Das Massenspektrum zeigt bei $m/e = 252$ den Molekularpeak (MG. der Verbindung: 252.3).

Das Tetrahydro-11.12-benzofluoranthen (61) wurde kürzlich auch von Mitchell und Sondheimer ⁴⁰⁾ dargestellt durch Wittig-Reaktion des Ylids (59) mit o-Phthal-dialdehyd und Hydrierung des u. a. entstandenen Dihydro-11.12-benzofluoranthens (64):



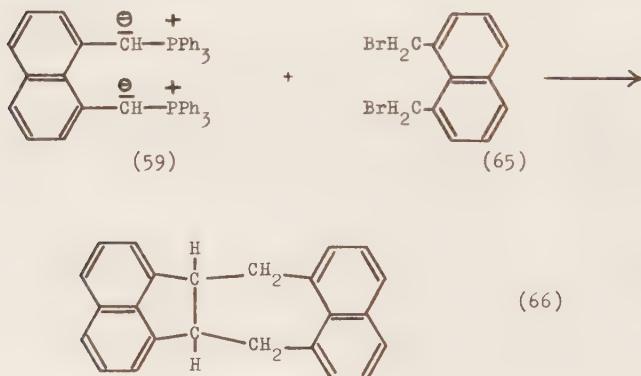
Die physikalischen und spektroskopischen Daten der auf den beiden verschiedenen Wegen erhaltenen Substanzen (61)

61) E. Clar, Polycyclic Hydrocarbons, London 1964, Vol. 2, S. 312

stimmen überein.

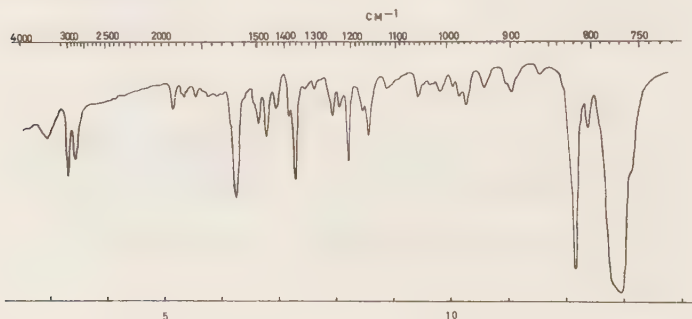
2.2 1.2.2.3.6.7.7.8 - Di-(naphtho-1'8')-bicyclo
[5.3] decan

Wird das Bisylid (59) mit 1.8 - Di-(brommethyl)-naphthalin (65) umgesetzt, so erhält man nach alkalischer Zersetzung des intermediären cyclischen Salzes analog zur vorhergehenden Reaktion das 1.2.2.3.6.7.7.8-Di-(naphtho-1'8')-bicyclo[5.3] decan (66):

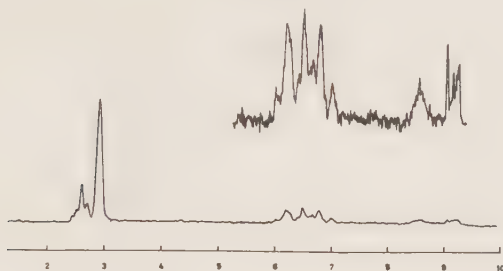


Die Ausbeute beträgt 15 % der Theorie. Die in allen Lösungsmitteln schwerlösliche Verbindung schmilzt bei 275 - 276 °C.

IR - Spektrum:



Bei 775 und 822 cm^{-1} treten die für 1.2.3-trisubstituierte Benzolringe charakteristischen γ -Schwingungen auf. Bei der Bande bei 1600 cm^{-1} handelt es sich um eine C=C-Valenzschwingung der aromatischen Systeme. Die folgende Abbildung zeigt ein akkumuliertes NMR-Spektrum der Verbindung (66) in Hexadeuterobenzol:

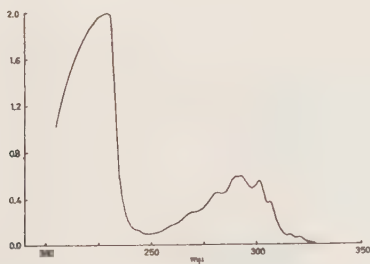


Aromatische Protonen: 2.4 - 3.1 τ (m)

Aliphatische Protonen: 5.9 - 7.2 τ (m)

8.55 τ (m)

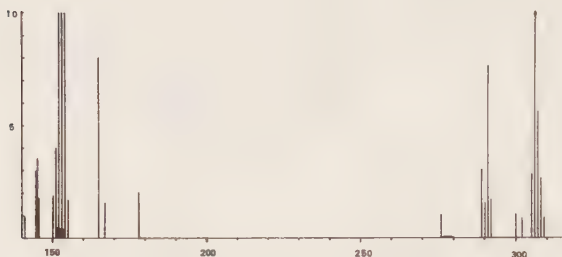
UV -Spektrum (in n-Heptan):



λ_{max} : 224, 290, 327 mμ.

Das UV-Spektrum von (66) ist dem von 1.8 - Dimethyl - naphthalin erwartungsgemäß sehr ähnlich. Es ist jedoch um einige $m\mu$ bathochrom verschoben.

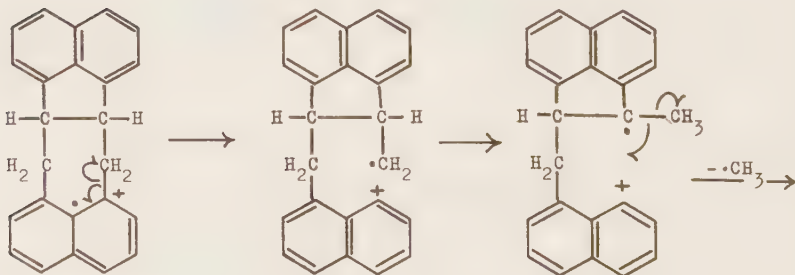
Massenspektrum:



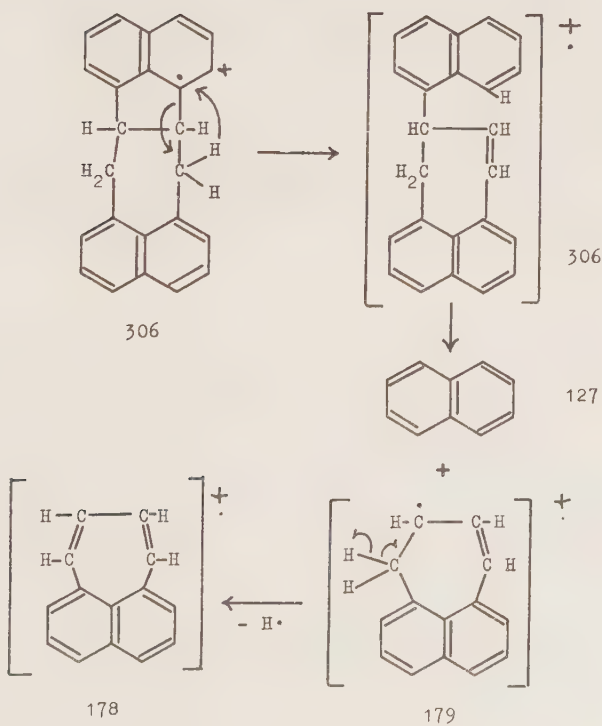
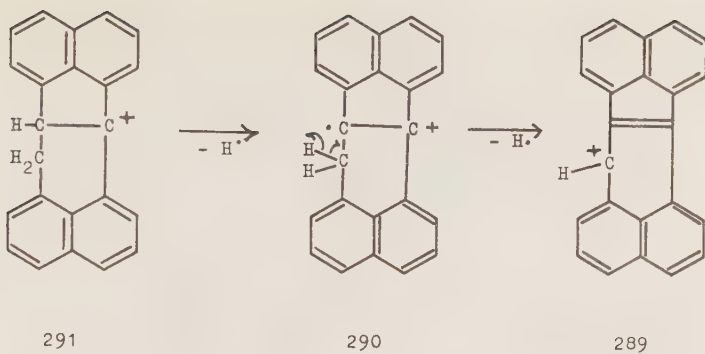
Der Molekularpeak erscheint bei $m/e = 306$. Im übrigen läßt sich eine zur Verbindung (61) analog verlaufende Fragmentierung feststellen:

306 : $[M]^+$

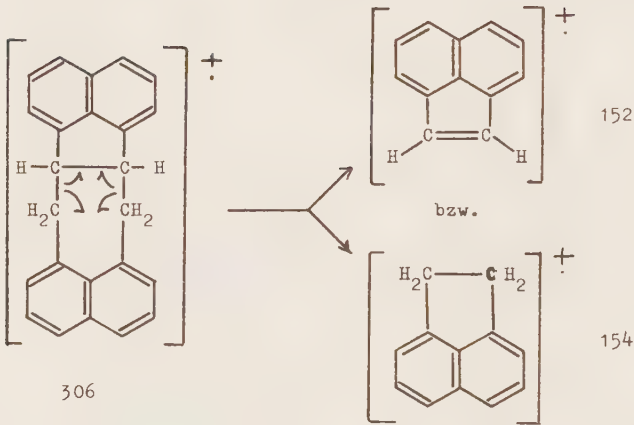
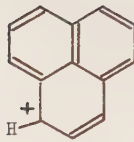
291 : $[M]^+ - \cdot CH_3$. Ein diesem Zerfall entsprechender metastabiler Peak tritt bei $m/e = 277$ auf.



306



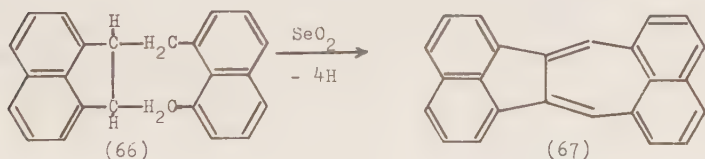
165 :



153 : $[M]^{\dagger\dagger}$.

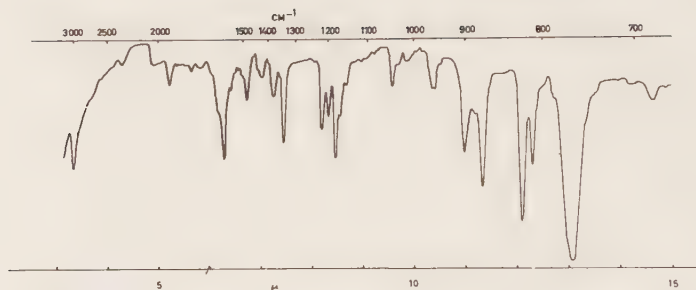
2.2.1 1.2.2.3.6.7.7.8-Di-(naphtho-1'8')-bicyclo-
[5.3]decadien

Wird die Verbindung (66) unter den üblichen Bedingungen mit N-Bromsuccinimid behandelt, so resultiert unter Bromwasserstoffentwicklung eine rote Lösung, aus der sich neben unumgesetztem Kohlenwasserstoff (66) nur eine amorphe rotbraune Substanz isolieren läßt. Hierbei handelt es sich offensichtlich um ein polymeres Produkt. Bei der Dehydrierung von (66) mit Selendioxyd erhält man neben unveränderter Ausgangssubstanz in geringer Ausbeute rotbraune Kristalle vom Schmelzpunkt 280 -284 °C. Das Massenspektrum dieses Produkts zeigt neben dem Molekularpeak der Ausgangssubstanz bei $m/e = 306$ einen starken neuen Peak bei $m/e = 302$. Dieser kann einer Verbindung (67) zugeordnet werden, die aus (66) durch Entzug von vier Wasserstoffatomen entsteht:

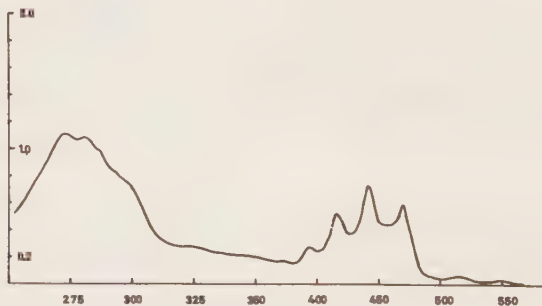


Durch Verwendung von Dichlor-dicyan-benzochinon als dehydrierendem Agens gelingt es, die Verbindung (67) rein zu erhalten. Die Ausbeute beträgt 73 %, bezogen auf den Kohlenwasserstoff (66). Die Substanz kristallisiert in schwarzroten tafelförmigen Kristallen, die bei 295 °C schmelzen. Die spektroskopischen Daten sind mit der Struktur eines 1.2.2.3.6.7.7.8-Di-(naphtho-1'8')-bicyclo[5.3]-decadiens im Einklang.

IR-Spektrum:



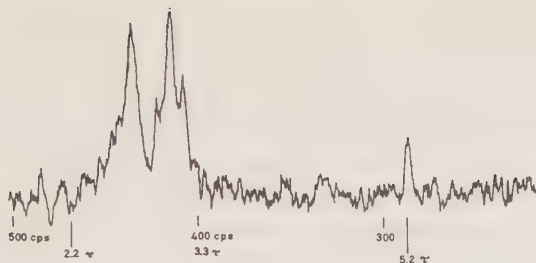
Die Bande bei 880 cm^{-1} kann der CH-Deformationsschwingung an der trisubstituierten Doppelbindung zugeordnet werden. Im Gebiet der aromatischen ν -Schwingungen ist gegenüber der hydrierten Verbindung (66) keine Änderung eingetreten. UV-Spektrum (in CHCl_3):



λ_{max} : 273, 281 Sch, 300 Sch, 394, 416, 442, 470, 515, 550.

NMR-Spektrum (in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$):

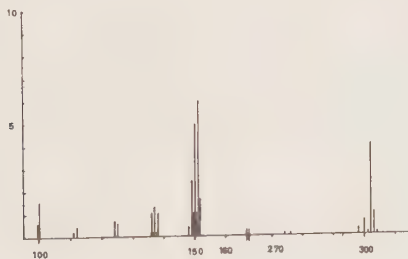
Die Substanz ist in Pentadeuterobrombenzol nur wenig löslich, daher konnte das Spektrum nicht integriert werden.



NMR-Spektrum der Verbindung (67) in C_6D_5Br

Neben den aromatischen Protonen im Bereich von 2.0 bis 3.3 τ (wobei die Signale des Lösungsmittels ebenfalls in diesem Bereich liegen) ist bei 5.2 τ ein Singulett vorhanden, das den beiden olefinischen Protonen zugeschrieben werden kann. Die Lage dieses Signals erscheint zunächst sehr hoch. Ähnlich anomal hohe Lagen olefinischer Protonen wurden jedoch auch von F. S o n d h e i m e r an cyclischen Verbindungen mit naphthalin-substituierten Doppelbindungen beobachtet⁴⁰⁾.

Massenspektrum von (67):



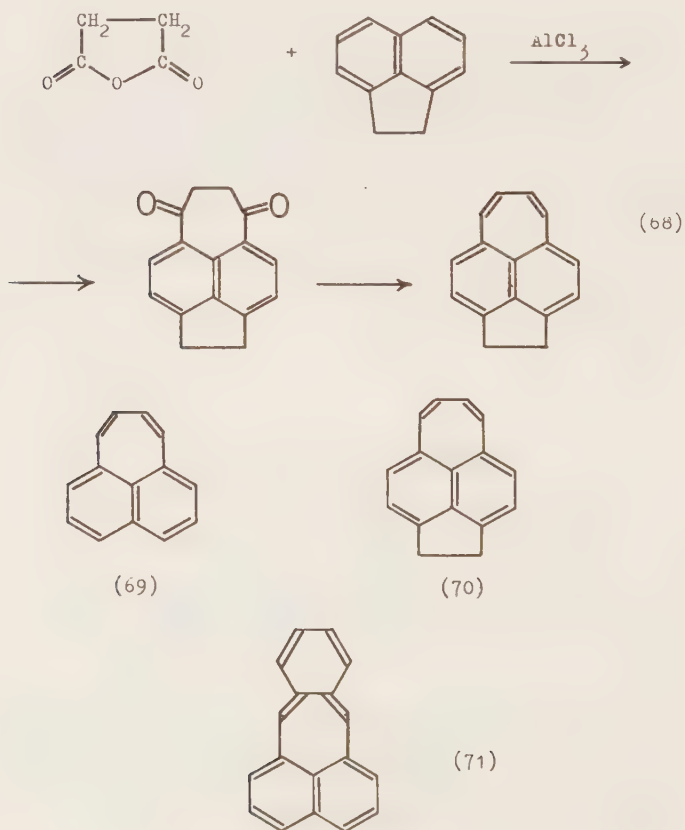
$[M]^+$ bei $m/e = 302$

$[M]^+ - 2H$ bei $m/e = 300$

Daneben treten als intensive Peaks nur bei $m/e = 151$ und 150 die entsprechenden zweifach geladenen Ionen auf. Sehr

schwache Peaks findet man bei $m/e = 276$, 250 und 224, die durch Abspaltung von 1, 2 bzw. 3 Molekülen Acetylen aus dem Molekülion entstehen. Dieser Zerfall ist charakteristisch für aromatische Ringsysteme, ebenso die durch die Stabilität von $[M]^+$ bzw. $[M]^{2+}$ bedingte Linienarmut des Spektrums.

Das 1.2.2.3.6.7.8-Di-(naphtho-1'8')-bicyclo[5.3]decadien (67) stellt ein neues Glied in einer Reihe von Verbindungen mit pleiadienartiger Struktur dar, deren erster Vertreter (68) 1951 von V. B o e k e l h e i d e und Mitarbeitern dargestellt wurde ⁶²⁾:



Von den stabilen Kohlenwasserstoffen (68), (69) ⁶³⁾ und (70) ⁶³⁾ unterscheidet sich das von C a v a und S c h l e - s i n g e r ⁶⁴⁾ untersuchte Pleiadien (71) durch seine Unbeständigkeit. Es läßt sich nur als Diels-Alder-Addukt mit N-Phenyl-maleinimid oder als Dimeres isolieren. Der Grund für die Unbeständigkeit liegt in der o-chinoiden Anordnung der Doppelbindungen.

Die neu dargestellte Verbindung (67) enthält diese beiden Doppelbindungen in einer dem Acenaphthenchinon entsprechenden Anordnung. Dies erklärt die Stabilität der Substanz. Die aromatische Stabilisierung der Diengruppierung zeigt sich auch im Fehlen einer Reaktion mit Maleinsäureanhydrid; dieses Verhalten wurde auch bei den Verbindungen (68) und (70) beobachtet ^{62, 63)}.

62) V.Boekelheide, W.E.Langeland u. Chu-Tsin Liu, J. Am. Chem. Soc. 73, 2432 (1951)

63) V.Boekelheide, G.K.Vich, J. Am. Chem. Soc. 78, 653 (1956)

64) M.P.Cava u. R.H.Schlesinger, J. Am. Chem. Soc. 85, 835 (1963)

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mir bei der Ausführung dieser Arbeit behilflich waren. Es sind dies : Frau Nuding, Fräulein Schmidt, Fräulein Franz und Fräulein Reitzenstein, die die IR- und NMR-Spektren aufnahmen, sowie Frau Brotanek und Herr Zankl, die die Analysen ausführten. Für die Aufnahme der Massenspektren schulde ich Herrn Dr. R.Kunstmann und Herrn Günthner großen Dank. Ganz besonders möchte ich Herrn Dr. K.Geibel und Herrn Dr. A.Haag danken für ihre bereitwillige und wertvolle Hilfe bei der Interpretation der Kernresonanz- und Massenspektren.

IV. Experimenteller Teil

Die Synthese der in dieser Arbeit verwendeten Dibromide ist in der Literatur beschrieben. Vorschriften zur Herstellung der Bisphosphoniumsalze (31) und (57a) und zu ihrer Überführung in die Ylide (32) bzw. (59) sind unter 43) zu finden.

1. 1.2.3.4.7.8-Tribenzo-cyclodecan (35)

a) Umsetzung des Diphenyl-2.2'-bis-(methylen-triphenylphosphoran) (32) mit o-Xylylendibromid.

Arbeitsweise: Natriumamid-Methode ⁴³⁾.

Ansatz: 9.0 g 2.2'-Bis-(triphenylphosphoniomethyl)-diphenyl-dibromid (10 mMol), 0.5 g Natrium in 150 ml flüssigem Ammoniak, 200 ml Benzol, 3.0 g o-Xylylendibromid. Ansatz wegen der Schwerlöslichkeit des Bisylids nicht filtriert.

Die Suspension des Ylids in Benzol wird auf ca. 50 °C erwärmt. Im Verlauf mehrerer Stunden tropft man eine Lösung von 3.0 g o-Xylylendibromid (10 mMol + geringer Überschuß) in Toluol zu. Nach Beendigung der Zugabe wird noch fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es resultiert eine schwach gelbe Suspension des cyclischen Phosphoniumsalzes (34). Das Salz wird abgesaugt und aus Chloroform mit Essigester ungefällt.

Ausbeute: 6.3 g = 65 % der Theorie.

Schmelzpunkt: 289-292 °C

b) Alkalische Hydrolyse des Salzes (34).

5 g des cyclischen Salzes werden zwei Stunden mit 100 ml 10-prozentiger Natronlauge unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird zweimal mit je 50 ml Benzol extrahiert. Den nach dem Abziehen des Benzols verbleibenden Rückstand behandelt man zweimal mit warmem Petroläther, wobei der größte Teil des vorhandenen Triphenylphosphinoxids ungelöst

bleibt. Der nach dem Verdampfen des Petroläthers erhaltene Rückstand wird in Benzol aufgenommen und an Aluminiumoxid (neutral, Aktivität II) chromatographiert. Durch Elution mit Benzol werden 1.2 g eines viskosen Öles erhalten, das nach einiger Zeit kristallin erstarrt. Elution der Säule mit Methanol liefert eine geringe Menge Triphenylphosphin-oxid (Fp. 152 °C). Umkristallisation der als erste Fraktion erhaltenen Substanz aus Äthanol gibt 1.0 g farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 92-93 °C. Das alkoholische Filtrat liefert nach dem Eindampfen 0.2 g 2.2'-Dimethyldiphenyl. Daraus ist zu schließen, daß das Salz (34) noch etwas unumgesetztes Ausgangssalz enthält. Der erhaltene Kohlenwasserstoff wird zur weiteren Reinigung bei 110-120 °C und 0.1 mm Druck sublimiert und nochmals aus Äthanol umkristallisiert, wodurch sich der Schmelzpunkt auf 94.5-95 °C erhöht.

Ausbeute: 1.0 g = 40 % der Theorie.

Analyse: $C_{22}H_{20}$ (284.4)

Ber.: C 92.91 H 7.09

Gef.: C 92.88 H 7.28

IR-Spektrum: 755 cm^{-1} (o-disubst. Benzolring)

1460, 2850, 2900 cm^{-1} (CH_2 -Gruppen)

UV-Spektrum: λ_{max} : 208, 266, 274 m μ .

NMR-Spektrum: 7.30 τ (breites Singulett, 8, CH_2)

2.86 τ (m, 8, Diphenylprotonen)

2.97 τ (m, 4, Phenylprotonen)

Massenspektrum: $[M]^+$ bei $m/e = 284$.

2. 1.2.3.4-Dibenzo-7.8-(naphtho-2'3')-cyclodecan (38)

- a) Umsetzung von Diphenyl-2.2'-bis-(methylen-triphenylphosphoran) (32) mit 2.3-Di-(brommethyl)-naphthalin.

Arbeitsweise: Natriumamid-Methode.

Ansatz: 18.0 g 2.2'- Bis-(triphenylphosphoniomethyl)-diphenyl-dibromid (20 mMol), 1.0 g Natrium in 150 ml flüssigem NH_3 , 400 ml Benzol, 6.3 g (20 mMol) 2.3-Di-(brommethyl)-naphthalin.

Zur Suspension des Ylids in Benzol wird das Dibromid ohne Lösungsmittel zugegeben. Man rührt bei ca. 50 °C, bis fast völlige Entfärbung eingetreten ist. Das ausgefallene Salz wird wie unter 1a. gereinigt.

Ausbeute: 19g.

b) Alkalische Zersetzung des Salzes:

19.0 g des Salzes werden mit 150 ml 10-prozentiger Natronlauge drei Stunden erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird mit Benzol ausgeschüttelt. Aus dem nach dem Abziehen des Benzols verbleibenden Rückstand extrahiert man den Kohlenwasserstoff mit Petroläther; dabei bleibt Triphenylphosphinoxid ungelöst zurück. Nach dem Verdampfen des Petroläthers wird der Rückstand wie unter 1b) chromatographiert. Man erhält ein dunkles, teilweise kristallines Produkt, das zur Entfernung von 2.2'- Dimethyldiphenyl mit wenig kaltem Methanol digeriert wird. Sublimation bei 170-180 °C und 0.1 mm Druck liefert ein fast farbloses Sublimat neben einem teerigen Rückstand. Das Sublimat wird zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 135 °C.

Ausbeute: 2.435 g, 36 % der Theorie.

analyse : Ber.: C 93.37 H 6.63; $\text{C}_{26}\text{H}_{22}$ (334.4)

Gef.: C 93.42 H 6.67

IR-Spektrum: 1460 cm^{-1} (CH_2)

745 cm^{-1} (o-disubst. Benzolring)

875 cm^{-1} (1.2.4.5-tetrasubst. Benzolring)

UV-Spektrum: λ_{max} : 234, 265 Sch, 274, 284 Sch, 295, 322 mp.

NMR-Spektrum: 7.25 τ (breites s, 8, CH_2), 2.35-3.15 τ (m, 14, aromatische Protonen)

Massenspektrum: $[\text{M}]^+$ bei m/e = 334.

2.1 1.2.3.4-Dibenzotetracen (41)

170 mg (0.5 mMol) 1.2.3.4-Dibenzo-7.8-(naphtho-2'3')-cyclodecan (38) werden mit 180 mg N-Bromsuccinimid und einer Spatelspitze Dibenzoylperoxid in 30 ml absolutem Tetrachlorkohlenstoff bis zum Eintreten der Reaktion erhitzt. Dann filtriert man vom Succinimid ab, befreit das Filtrat vom Tetrachlorkohlenstoff und löst den viskosen Rückstand in 10 ml Eisessig. Hierzu gibt man 200 mg Silberazetat und erhitzt eine halbe Stunde unter Rückfluß. Nach dem Abziehen des Eisessigs extrahiert man den Rückstand mit Benzol und erhält 200 mg (ca. 90 %) eines Öls, das sich nicht zur Kristallisation bringen läßt. Es handelt sich wahrscheinlich um ein Gemisch isomerer Azetate. Dieses Öl wird im Wasserstrahlvakuum im Sandbad auf ca. 350 °C erhitzt. Den Rückstand löst man in Essigester. Nach dem Zusatz von Methanol zur filtrierten Lösung kristallisiert das Dibenzotetracen in gelbbraunen Kristallen aus. Ausbeute: 30 mg, 21 % der Theorie. Fp. 265 °C (Lit.⁵⁰): 265 °C).

3. 1.2.3.4.7.8.9.10-Tetrabenzocyclododecan (44b)

- a) Umsetzung von Diphenyl-2.2'-bis-(methylen triphenylphosphoran) (32) mit 2.2'-Di-(brommethyl)-diphenyl.

Arbeitsweise: Natriumamid-Methode.

Ansatz: 32.5 g 2.2'-Bis-(triphenylphosphoniomethyl)-diphenyldibromid (40 mMol), 2.0 g Natrium, 250 ml Benzol, 14.0 g 2.2'-Di-(brommethyl)-diphenyl (40 mMol).

Ansatz wegen der Schwerlöslichkeit des Bisylids nicht filtriert.

In die auf 50 °C erwärmte Suspension des Ylids in Benzol wird die benzolische Lösung des Dibromids im Laufe von fünf Stunden unter Rühren eingetropft. Nach ca. 10 Stunden resultiert eine hellgelbe Suspension. Das Salz (46) wird abgesaugt und aus Methylenchlorid nach dem Abfiltrieren von anorganischen Salzen mit Essigester ausgefällt.

Ausbeute: 30g = 72 % der Theorie. Fp. 297-300 °C unter Zersetzung.

b) Darstellung des Kohlenwasserstoffs (44b):

5.0 g des erhaltenen Salzes (46) werden wie beschrieben alkalisch zersetzt. Der Rückstand des Benzolextrakts wird mit möglichst wenig Methanol versetzt, wobei 950 mg fast farblose Kristalle ungelöst zurückbleiben. Das Filtrat wird eingedampft und in Benzol aufgenommen. Die chromatographische Auftrennung (Aluminiumoxid, neutral, Aktivität II) liefert weitere 100 mg der Verbindung (44b) neben etwas 2.2'-Dimethyldiphenyl (Elutionsmittel: Benzol) und 2.55 g Triphenylphosphinoxid (93 %, Fp. 152 °C, eluiert mit Methanol). Aus dem Auftreten von 2.2'-Dimethyldiphenyl ist zu erkennen, daß das Salz (46) noch mit etwas unumgesetztem Ausgangssalz (31) verunreinigt ist.

Ausbeute: 1.05 g = 44 % der Theorie.

Schmelzpunkt: 260 °C, Lit.⁵¹⁾: 260-261 °C.

IR-Spektrum: 721, 765, 770 Sch, 775 (γ -Schwingungen der o-disubst. Benzolringe)
1450, 1470, 2900 cm^{-1} (CH_2 -Gruppen)

UV-Spektrum: λ_{max} : 207, 267, 274 m μ .

NMR-Spektrum: 7.35 τ (s, 8, CH_2)

2.50-3.25 τ (m, 16, aromatische Protonen)

Massenspektrum: $[\text{M}]^+$ bei m/e = 360.

Thermische Umlagerung von (44b) zu (44a):

200 mg der Verbindung (44b) vom Schmelzpunkt 260 °C werden in einem kleinen Reagenzglas 20-30 Minuten im Ölbad auf 220 °C erhitzt. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol erhält man würfelförmige Kristalle (170 mg), die nun bei 265-266 °C (Lit.⁵¹⁾: 267-268 °C) schmelzen (44a).

IR-Spektrum: 755 cm^{-1} (o-disubst. Benzolring)
1440, 1480, 2900 cm^{-1} (CH_2 -Gruppen)

UV-Spektrum: λ_{max} : 214, 267, 274 m μ .

NMR-Spektrum: 7.20 τ (m, 8, CH₂)

2.60-3.05 τ (m, 16, aromatische Protonen)

Massenspektrum: [M]⁺ bei m/e = 360.

3.1 Bromierung der Kohlenwasserstoffe (44a) und (44b)

a) Bromierung von (44b) zum Dibromid (47):

1 g Tetrabenzocyclododecan (44b), 1.0 g N-Bromsuccinimid und eine Spatelspitze Dibenzoylperoxid werden in 50 ml absolutem Tetrachlorkohlenstoff ca. 30 Minuten bis zum Abklingen der Reaktion erhitzt. Nachdem vom Succinimid abfiltriert wurde, kocht man den Rückstand des Filtrats mit 75 ml Cyclohexan aus. Geringe Mengen einer unlöslichen Substanz werden abfiltriert. Beim Einengen des Filtrats kristallisiert das Dibromid (47) in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 260-262 °C aus. Ausbeute wechselnd, ca. 78 % der Theorie.

Analyse: C₂₈H₂₂Br₂ (518.1)

Ber.: C 64.87 H 4.24

Gef.: C 65.35 H 4.34

NMR-Spektrum: 5.65 - 6.50 τ (m, 6, aliphat. Protonen)

2.15 (m, 2) τ

2.5 - 3.1 τ (m, 14) } Aromatische Protonen

Massenspektrum: [M]⁺ bei m/e = 518.

b) Bromierung von (44a) zum Dibromid (49):

1 g Tetrabenzocyclododecan (44a), 1.1 g N-Bromsuccinimid und eine Spatelspitze Dibenzoylperoxid werden in 50 ml absolutem CCl₄ im Wasserbad erhitzt, wobei eine Temperatur von 85 °C nicht überschritten werden soll. Die Reaktionsdauer beträgt 20-25 Minuten. Nach dem Abfiltrieren vom Succinimid und Eindampfen des Filtrats im Vakuum wird in wenig Methylenchlorid aufgenommen, filtriert und mit ca. 1/3 des Volumens an Methanol versetzt. Man läßt das Methylenchlorid langsam aus der Lösung verdunsten, wobei das Dibromid (49) auskristallisiert. Ausbeute 1.35 g (90 % der Theorie), Schmelzpunkt 185 -190 °C unter Zersetzung.

Analyse: $C_{28}H_{22}Br_2$ (518.1)

Ber.: C 64.87 H 4.24

Gef.: C 65.94 H 4.42

65.98 4.06

NMR-Spektrum: 2.05 τ (m, 2) }
 2.3 - 3.1 τ (m, 14) } Aromatische Protonen
 5.22, 5.45 τ (zwei d, 2, CH)
 6.1 - 7.1 τ (m, 4, CH_2)

Massenspektrum: $[M]^+$ bei $m/e = 518$.

Die zu hohen C-Werte der Analyse zeigen die Verunreinigung mit Monobromid an.

3.2 Überführung des Dibromids (47) in das Diazetat (48)

516 mg Dibromid (47) werden mit 334 mg Silberazetat in Eisessig zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Dann filtriert man vom Silberbromid (240 mg, 95 %) ab und befreit im Vakuum vom Lösungsmittel. Der feste Rückstand wird mit etwas Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 420 mg, 88 % der Theorie. Schmelzpunkt 212-213 °C.

Analyse: $C_{32}H_{28}O_4$ (476.58)

Ber.: C 80.65 H 5.90

Gef.: C 79.75 H 5.67

IR-Spektrum: $\nu_{CO} = 1730 \text{ cm}^{-1}$

NMR-Spektrum: 8.20 τ (s, 6, Methyl-Pr.)
 6.85 - 7.05 τ (m, 4, Methylen-Pr.)
 4.65 τ (zwei d, 2, CH)
 2.2 τ (m, 2) }
 2.5 - 3.2 τ (m, 14) } Aromatische Prot.

Massenspektrum: $[M]^+$ bei $m/e = 476$.

Pyrolyse des Diazetats (48):

100 mg (48) werden in einer Sublimationsapparatur im Wasserstrahlvakuum schnell auf ca. 300 °C (Sandbad) erhitzt. Dann wird im Hochvakuum sublimiert. Die Lösung des Sublimats in

Benzol läßt man langsam eindunsten und erhält zwei Sorten von Kristallen. Die gut ausgebildeten würfelförmigen Kristalle werden durch Auslesen von den Nadeln getrennt. Man isoliert 25 mg des Kohlenwasserstoffes (50) (Nadeln, Fp. 255 °C) neben 10 mg des cis-cis-Diolefins (43) (Würfel). Der Schmelzpunkt liegt bei 295 °C (Fp. Lit. ⁵¹): 297 °C), eine weitere Identifizierung erfolgt durch Vergleich des IR-Spektrums mit dem in der Literatur angegebenen.

3.3 Versuche zur Abspaltung von Bromwasserstoff aus den Dibromiden (47) und (49).

3.3.1 Dibromid (47):

a) 150 mg (47) werden in ca. 10 ml N-Dimethylanilin drei Stunden auf 150 °C erhitzt. Man erhält eine dunkelblaue Lösung, die in verdünnte Schwefelsäure eingegossen wird. Der geringe Niederschlag aus der wässrigen Lösung erweist sich als bromhaltig. Schmelzpunkt ca. 255 °C.

b) Eine ähnliche Substanz wird beim Erhitzen von (47) mit überschüssigem Kalium-t.-butylat in t.-Butanol erhalten. Schmelzpunkt und IR-Spektrum stimmen mit den Daten der Ausgangssubstanz (47) überein.

3.3.2 Dibromid (49):

a) 120 mg (49) (Fp. 185-190 °C) werden in 5 ml frisch destilliertem N-Dimethylanilin drei Stunden auf 150 °C erhitzt. Die farblose Lösung wird in verdünnte Schwefelsäure gegossen. Den ausfallenden Niederschlag löst man in Essigester und läßt langsam abkühlen. Dabei kristallisiert zunächst eine geringe Menge der Substanz (50), Fp. 254 °C, in schwachgelben Nadeln (4 mg) aus. Durch Einengen des Filtrats erhält man als leichter lösliche Fraktion 10 mg (12 %) des Pentaens (42), Fp. 297 °C (Fp. Lit. ⁵¹): 297-298 °C), das zusätzlich durch den Vergleich des IR-Spektrums mit dem in der Literatur angegebenen identifiziert wurde ($\nu_{\text{HC=CH trans}} = 948 \text{ cm}^{-1}$).

b) 240 mg (49) werden mit methanolischer Kalilauge sieben Stunden erhitzt. Man verdünnt mit viel Wasser und kristallisiert den ausgefallenen Niederschlag aus Essigester um. Dabei erhält man 20 mg (12.5 %) Pentaen (42). Der Kohlenwasserstoff (50) wurde in diesem Falle nicht gefunden.

c) Thermische Zersetzung des Dibromids (49):

200 mg (49) werden in einem kleinen Reagenzglas im Ölbad 45 Minuten auf 190-200 °C erhitzt. Durch Umkristallisieren des Rückstands aus ca. 10 ml Essigester isoliert man 65 mg des Kohlenwasserstoffes (50), Fp. 256 °C (ca. 50 % der Theorie). Das Filtrat wird eingeeengt, wobei 15 mg des Pentaens (42) ausfallen (Fp. 297 °C).

d) 1.2-(Phenanthro-9.10')-4.5.6.7-dibenzo-cyclooctan (50)

350 mg (49) werden mit einem geringen Überschuß an Silber- oder Natriumazetat (wasserfrei) 2.5 Stunden in Eisessig zum Sieden erhitzt. Dann zieht man das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab und extrahiert den Rückstand mit reichlich heißem Benzol. Beim Einengen dieser Lösung scheidet sich der Kohlenwasserstoff (50) in farblosen, watteartig verfilzten Nadeln ab. Ausbeute: 90 mg (41 % der Theorie). Schmelzpunkt 256 °C.

Analyse: $C_{28}H_{20}$ (356.4)

Ber.: C 94.39 H 5.61

Gef.: C 94.01 H 5.79

IR-Spektrum: 2840, 2890, 2925, 1480 cm^{-1} (CH_2 - Gruppen)
750 cm^{-1} (o-disubst. Benzolring)

UV-Spektrum: λ_{max} : 217, 270, 306 Sch, 320 mp.

NMR-Spektrum: 1.9 - 2.9 τ (m, aromatische Protonen)
($AsCl_3$) 5.5 (m) τ } Aliph. Protonen
 6.1 - 7.2 τ (m) }

Massenspektrum: $[M]^+$ bei $m/e = 356$.

3.4 Biphenanthrylen (53)

100 mg (50) werden mit überschüssigem Selendioxid in

einem Dioxan-Xylol-Gemisch (50:50 V/V, 100 ml) 15 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dabei färbt sich die anfangs farblose Mischung zunehmend gelb. Man filtriert vom ausgefallenen Selen ab und schüttelt das Filtrat zur Entfernung von SeO_2 und Dioxan mit verdünnter Lauge aus. Nach dem Abziehen des Xylols wird der gelbe Rückstand aus Benzol oder Essigester umkristallisiert. Zur Adsorption kleiner Mengen mitgerissenen Selen wird bei der Umkristallisation etwas Aktivkohle zugesetzt. Die Substanz bildet dunkelgelbe Nadeln, die bei 218 - 219 °C schmelzen. Ausbeute 95 mg, 95 % der Theorie.

Analyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{16}$ (352.3)

Ber.: C 95.41 H 4.59

Gef.: C 95.53 H 4.70

IR-Spektrum: 725, 755 cm^{-1} (o-disubst. Benzolring)

NMR-Spektrum: 0.9 - 1.3 $\tau(\text{m})$, 1.3 - 1.9 $\tau(\text{m})$, 1.9 - 2.8 $\tau(\text{m})$.

UV-Spektrum: λ_{max} : 236, 250 Sch, 275, 284, 306, 311 Sch,
318 Sch, 390, 410-420 $\text{m}\mu$.

Massenspektrum: $[\text{M}]^+$ bei $m/e = 352$.

4. Pyrolyse der Phosphoniumsalze (31), (34) und (46)

a) Salz (34):

4 g des Salzes (34) werden in einer Sublimationsapparatur im Hochvakuum auf 300-350 °C (Sandbad) erhitzt. Das Sublimat wird fein gepulvert und mit Benzol extrahiert. Der unlösliche Rückstand besteht nach dem IR-Spektrum aus Triphenylphosphin-hydrobromid. Die benzolische Lösung läßt man nach Zugabe von 2 ml Methyljodid über Nacht stehen. Vom ausgefallenen Methyl-triphenylphosphoniumjodid (Fp. 185 °C) wird abfiltriert. Den nach dem Abziehen des Benzols verbleibenden Rückstand kristallisiert man aus Methanol um. Man erhält 502 mg (69 %) Phenanthren (Fp. 100 °C). Die alkoholische Lösung wird eingeeengt; dabei scheidet sich eine kleine Menge eines nicht kristallisierbaren Öls ab.

b) Salz (46):

2 g des Salzes (46) werden wie im obigen Versuch zersetzt und aufgearbeitet. Der Rückstand der vom Triphenylphosphin-hydrobromid und Triphenylphosphin befreiten benzolischen Lösung wird aus Essigester umkristallisiert. Man erhält zunächst 58 mg (9 % der Theorie) cis-cis- Diolefin (43), Fp. 295 °C, Fp. Lit. ⁵¹⁾: 297 °C. Der Rückstand des Filtrats erweist sich nach der Umkristallisation aus Methanol als Phenanthren (365 mg, 52 % der Theorie, Fp. 100 °C).

c) Salz (31):

Die Pyrolyse von 4.3 g 2.2'- Bis-(triphenylphosphoniomethyl)-diphenyl-dibromid analog zu den vorhergehenden Versuchen liefert 720 mg (80 %) Phenanthren vom Schmelzpunkt 100 °C.

5. 1.2.3.4-Di-(3'-methyl-benzo)-7.8.9.10-dibenzocyclo-
dodecan (57)

Arbeitsweise: Natriumamid-Methode.

Ansatz: 10 g 2.2'- Bis-(triphenylphosphoniomethyl)-diphenyl-dibromid, 0.6 g Natrium, 200 ml Benzol, 4.4 g 2.2'- Di-(brommethyl)-6.6'-dimethyl-diphenyl.

Nach der Zugabe des Dibromids zur Suspension des Ylids in Benzol wird 24 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die alkalische Zersetzung des erhaltenen Salzes erfolgt wie oben beschrieben. Der Rückstand des Benzolextrakts wird in Methanol aufgenommen und mit ca. 1/3 des Volumens an Wasser versetzt. Dann extrahiert man zweimal mit je 100 ml Petroläther, wobei das vorhandene Triphenylphosphinoxid in der wässrig-alkoholischen Phase verbleibt. Nach dem Abdampfen des Petroläthers wird in Benzol aufgenommen und an Al_2O_3 (neutral, Aktivität II) mit n-Hexan als Elutionsmittel chromatographiert. Das Eluat wird eingedampft und mit Methanol-Azeton (1:1, V/V) versetzt. Dabei tritt Kristallisation ein. Die Substanz wird einmal aus Essigester-Methanol umkristallisiert. Die Ausbeute an gereinigtem Produkt be-

trägt ca. 10 % der Theorie. Schmelzpunkt: 184 °C.

Analyse: $C_{30}H_{28}$ (388.55)

Ber.: C 92.73 H 7.26

Gef.: C 92.89 H 7.17

NMR-Spektrum: 8.30 τ (s, 6, CH_3)

7.35 τ (m, 8, CH_2)

2.3 - 3.2 τ (m, 14, aromatische Protonen)

Massenspektrum: $[M]^+$ bei m/e = 388.

6. 9.10.13.14-Tetrahydro-11.12-benzofluoranthen (61)

Arbeitsweise: Natriumamid-Methode.

Ansatz: 6.0 g Naphthalin-1.8-bis-(triphenylphosphoniomethyl)-
dibromid, 0.5 g Natrium, 200 ml Benzol, 2.5 g
o-Xylylendibromid.

Zur Suspension des Bisylids in Benzol wird das Dibromid ohne Lösungsmittel zugegeben. Nach einer halben Stunde macht sich Entfärbung bemerkbar. Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur. Danach wird die gelbe Suspension abgesaugt, wobei das erhaltene Salz gut mit absolutem Benzol nachgewaschen wird. Die alkalische Zersetzung erfolgt wie oben beschrieben. Den Benzolextrakt dampft man ein und gibt zum Rückstand 150 ml Petroläther, um den Kohlenwasserstoff vom ungelöst bleibenden Triphenylphosphinoxid zu trennen. Der Rückstand der Petrolätherlösung gibt nach Zusatz von wenig Methanol einen farblosen Niederschlag, der aus Essigester umkristallisiert wird. Nach Sublimation erhält man 610 mg farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 157 °C. Aufarbeitung der Mutterlaugen liefert weitere 340 mg. Gesamtausbeute 950 mg, 44 % der Theorie.

Analyse: $C_{20}H_{16}$ (256.35)

Ber.: C 93.75 H 6.25

Gef.: C 93.69 H 6.26

IR-Spektrum: 745 cm^{-1} (o-disubst. Benzolring)
 $780, 812\text{ cm}^{-1}$ (1.2.3-trisubst. Benzolring)
NMR-Spektrum: $2.35 - 3.00\text{ }\tau$ (m, 10, aromat. Protonen)
 $5.90 - 6.30\text{ }\tau$ (m, 2, CH)
 $6.50 - 7.15\text{ }\tau$ (m, 4, CH_2)
UV-Spektrum: λ_{max} : 229, 279, 290, 301, 306, 320 m μ .
Massenspektrum: $[\text{M}]^+$ bei $m/e = 256$.

6.1 11.12 - Benzofluoranthen (63)

256 mg (1 mMol) Tetrahydro-11.12-benzofluoranthen (61) werden mit 200 mg Selendioxid in 50 ml Benzol-Dioxan (1:1) über Nacht zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei (53) (s. Seite 76). Umkristallisation aus wenig Essigester liefert 250 mg 11.12-Benzofluoranthen (quantitative Ausbeute); Fp. $216\text{ }^{\circ}\text{C}$, Fp. Lit. ⁶¹: $217\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$ (252.3)

Ber.: C 95.12 H 4.88

Gef.: C 94.88 H 5.06

Massenspektrum: $[\text{M}]^+$ bei $m/e = 252$.

7. 1.2.2.3.6.7.7.8-Di-(naphtho-1'8')-bicyclo[5.3]decan (66)

Arbeitsweise: Natriumamid-Methode.

Ansatz: 16.8 g Naphthalin-1.8-bis-(triphenylphosphoniomethyl)-dibromid (20 mMol), 1.0 g Natrium, 400 ml Benzol, 6.3 g 1.8-Di-(brommethyl)-naphthalin.

Nach Zugabe des Dibromids zur Ylidsuspension in Benzol wird bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ über Nacht gerührt. Das entstandene Phosphoniumsalz wird abfiltriert und mit absolutem Äther gewaschen. Beim Versuch, dieses Salz aus Methylenchlorid mit Essigester umzufällen, wurde es als ölige Substanz erhalten, die nach längerem Stehen unter Essigester zu einer festen Masse er-

startet. Dieses Salz wird mit 10-prozentiger Natronlauge drei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dann extrahiert man die Lösung mit Benzol, zieht dieses ab und versetzt den Rückstand mit Methanol und etwas Azeton. Dabei bleibt der Kohlenwasserstoff (66) ungelöst zurück. Er wird zweimal aus Benzol umkristallisiert und kann zur weiteren Reinigung im Hochvakuum bei etwa 200 °C sublimiert werden. Die Ausbeute beträgt 915 mg, entsprechend 15 % der Theorie. Schmelzpunkt 275-276 °C (nadelförmige Kristalle).

analyse: $C_{24}H_{18}$ (306.2)

Ber.: C 94.12 H 5.88

Gef.: C 94.20 H 6.19

IR-Spektrum: 775, 822 cm^{-1} (1.2.3-trisubst. Benzolring)

NMR-Spektrum: 2.4 - 3.1 τ (m, arom. Protonen)

5.9 - 7.2 $\tau(m)$ } $\underline{CH}$ und $\underline{CH_2}$
8.55 $\tau(m)$

UV-Spektrum: λ_{max} : 224, 290, 327 m μ .

Massenspektrum: $[M]^+$ bei $m/e = 306$.

7.1 1.2.2.3.6.7.7.8-Di-(naphtho-1':8')-bicyclo[5.3]decadien (67)

400 mg des Kohlenwasserstoffs (66) werden mit überschüssigem Dichlor-dicyan-benzochinon 24 Stunden in absolutem Benzol zum Sieden erhitzt. Man erhält eine braune Lösung, die einen schwarzen Niederschlag suspendiert enthält. Dieser Niederschlag wird abfiltriert, in ca. 400 ml Benzol suspendiert und mit mehreren Portionen verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, bis die wässrige Phase farblos bleibt. Dabei geht der schwarze Niederschlag, bei dem es sich um einen Molekülkomplex zwischen dem Chinon und dem Kohlenwasserstoff (67) handelt, in Lösung. Die rote benzolische Lösung wird langsam eingedunstet. Der Kohlenwasserstoff scheidet sich in großen dunkelroten Kristallen ab, die bei 295 °C schmelzen. Die Ausbeute beträgt 290 mg, 73 % der Theorie.

Analyse: $C_{24}H_{14}$ (302.38)

Ber.: C 95.33 H 4.67

Gef.: C 95.17 H 4.56

IR-Spektrum: 775, 822 cm^{-1} (1.2.3-trisubst. Benzolring)
880 cm^{-1} .

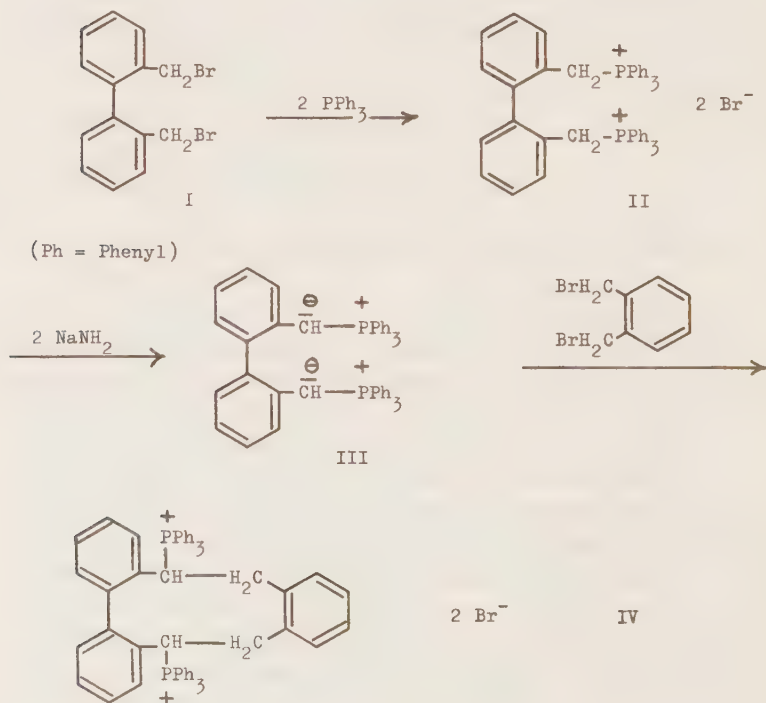
NMR-Spektrum (C_6D_5Br): 2.0 - 3.3 τ (m, aromat. Protonen)
5.2 τ (s, CH)

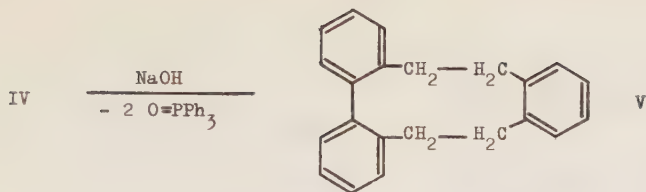
UV-Spektrum: λ_{max} : 273, 881 Sch, 300 Sch, 394, 416, 442,
470, 516, 550 m μ .

Massenspektrum : $[M]^+$ bei $m/e = 302$.

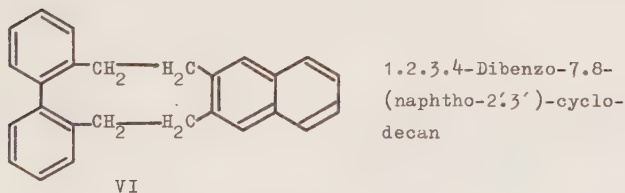
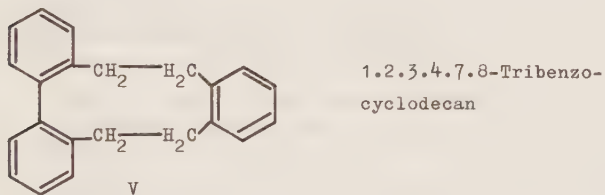
V. Zusammenfassung

Setzt man geeignete Di-(halogenmethyl)-aromaten (z.B. I) mit Triphenylphosphin im Molverhältnis 1:2 in einem polaren Lösungsmittel um, so entstehen die entsprechenden Bistriphenylphosphoniumhalogenide II. Sie lassen sich mit Basen in die Bis-triphenylphosphinalkylene III überführen. Bei der Umsetzung dieser Bisylide mit geeigneten Di-(halogenmethyl)-aromaten erhält man durch C-Alkylierung in einer neuen Ringschlußreaktion cyclische Phosphoniumsalze (z.B. IV), deren alkalische Hydrolyse unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid Benzocycloalkane (z.B. V) liefert:

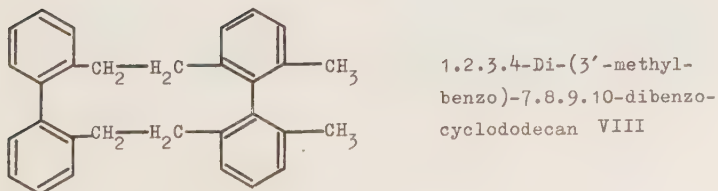
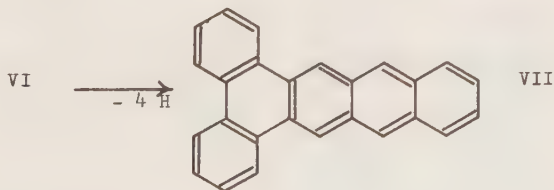


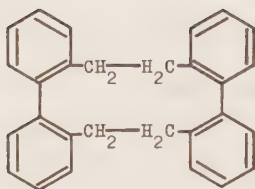


Auf diese Weise wurden folgende Kohlenwasserstoffe hergestellt:



Die Verbindung VI kann zum 1.2.3.4-Dibenzotetracen VII dehydriert werden:





IX

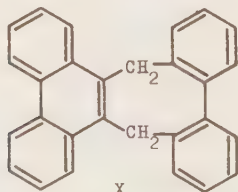
1.2.3.4.7.8.9.10-Tetra-
benzo-cyclododecan

Das Tetrabenzocyclododecan IX mit einem Schmelzpunkt von 261 °C kann durch Erhitzen in ein Konformer übergeführt werden, das bei 266 °C schmilzt. An Hand spektroskopischer Untersuchungen und chemischer Reaktionen wurde versucht, Einblick in die Struktur dieser beiden Formen zu erhalten. Folgende Zuordnung läßt sich aus den Beobachtungen ableiten:

Substanz IX, Fp. 261 °C: cisoid	}	Bezogen auf die Stellung der Phenyl- gruppen an der Äthan- brücke
Substanz IX, Fp. 266 °C: transoid		

Von der Verbindung VIII läßt sich dagegen nur eine Form erhalten, da die beiden zusätzlichen Methylgruppen die Umlagerung sterisch verhindern.

Aus dem höherschmelzenden (transoiden) Konformer von IX wurde über das Dibromid und Bromwasserstoffabspaltung ein neuer Kohlenwasserstoff X erhalten:

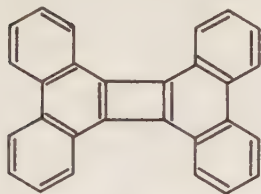


X

1.2-(Phenanthro-9'.10')-
4.5.6.7-dibenzocyclo-
octan

Durch Oxidation mit Selendioxyd läßt sich in die Verbindung X eine weitere transannulare Doppelbindung einfüh-

ren, wodurch die Substanz XI erhalten wird.

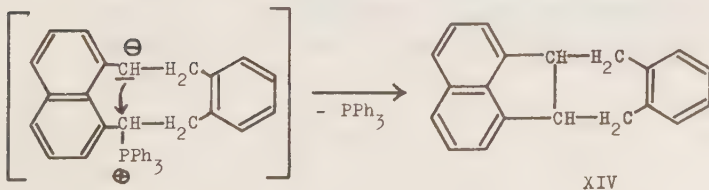
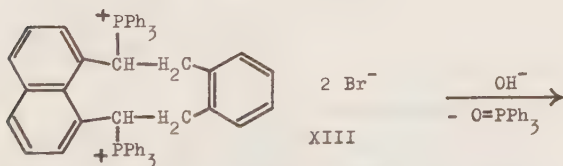
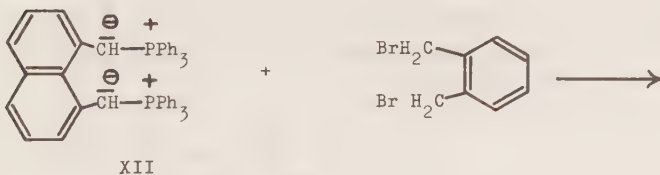


XI

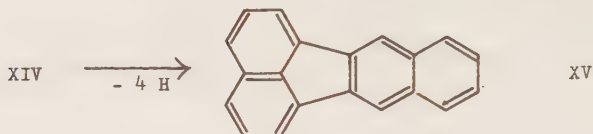
9.10.9'10'-Biphenanthrylen

Für die Verbindungen X und XI werden spektroskopische Strukturbeweise durchgeführt.

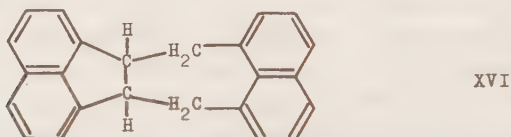
Die durch Umsetzung von Naphthalin-1.8-bis-(methylen-tri-phenylphosphoran) XII mit geeigneten Dibromiden entstehenden Phosphoniumsalze (z.B. XIII) verhalten sich bei der alkalischen Hydrolyse abweichend. Es konnte gezeigt werden, daß ein transannularer Ringschluß eintritt:



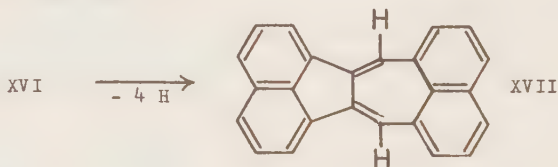
Aus dem 9.10.13.14-Tetrahydro-11.12-benzofluoranthren XIV ist durch Dehydrierung 11.12-Benzofluoranthren XV zugänglich:



Durch Umsetzung des Bisylids XII mit 1.8-Di(brommethyl)-naphthalin entsteht nach dem bei der Verbindung XIV angegebenen Mechanismus der Kohlenwasserstoff XVI:

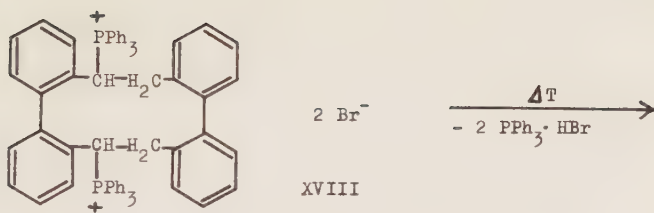


Mit Dicyan-dichlor-benzochinon kann das 1.2.2.3.6.7.7.8-Di-(naphtho-1'8')-bicyclo[5.3.0]decan XVI zum bisher unbekannten 1.2.2.3.6.7.7.8-Di-(naphtho-1'8')-bicyclo[5.3.0]decadien-4.9 XVII dehydriert werden:

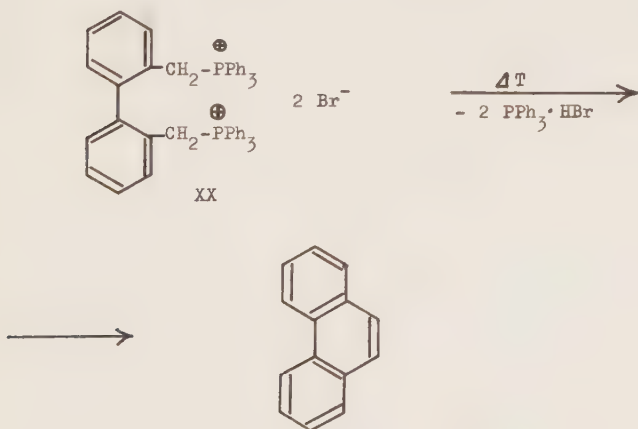


Pyrolyse von Phosphoniumsalzen:

Die Untersuchung der thermischen Zersetzung einiger cyclischer Bis-phosphoniumsalze, die Olefine ergeben sollte, führte nur beim Salz XVIII zum Erfolg. Hier wird in geringer Ausbeute das cis-cis-Diolefin XIX erhalten:



Die Pyrolyse des Salzes XX liefert in guter Ausbeute Phenanthren:



Die Reaktion von Pyridinium-
salzen mit lithiumorganischen
Verbindungen

I. Einleitung

In der vorliegenden Arbeit wird die Reaktion lithiumorganischer Verbindungen mit Pyridiniumsalzen untersucht. Dabei zeigt sich, daß je nach Substitution des Pyridinrings und Nucleophilie der metallorganischen Verbindung ein Angriff in der 2- oder 4-Stellung des Rings erfolgt, wobei die 2-Stellung eindeutig bevorzugt ist.

Durch katalytische Hydrierung der erhaltenen 1.2 - bzw. 1.4-Dihydropyridine sind substituierte Piperidine zugänglich. Weiter werden Umsetzungen von 1.2-Dihydropyridinen mit Acrylnitril oder Phenylisocyanat beschrieben. Die letztere Reaktion stellt eine neue einfache Synthese für Derivate des 1.6-Dihydronicotinamids dar.

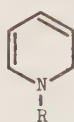
Anschließend wird kurz über die Reaktion stark basischer Phosphinalkylene mit Isochinoliniumsalzen berichtet, die zur intermediären Bildung von Stickstoffyliden führt. Der allgemeine Teil enthält eine Übersicht über Darstellung und Reaktionsweisen der Dihydropyridine, wobei besonders die o-Dihydropyridine berücksichtigt werden.

II. Allgemeiner Teil

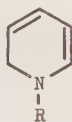
1. Synthese der Dihydropyridine

Nach der Entdeckung der Dihydropyridingruppe als wasserstoffübertragender Bestandteil einiger Coenzyme durch O. Warburg¹⁾ fanden besonders die dihydrierten Derivate des Nicotinamids Interesse. Sie wurden als Modellsubstanzen der Coenzyme Nicotinamid-adenin-dinucleotid (NAD) und Nicotinamid-adenin-dinucleotid-phosphat (NADP) eingehend untersucht.

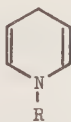
Die Darstellung derartiger Verbindungen gelingt durch Reduktion von entsprechend substituierten Pyridiniumsalzen. Je nach verwendetem Reduktionsmittel und Substitution des Salzes können dabei die drei möglichen isomeren Dihydropyridine erhalten werden:



1.2-

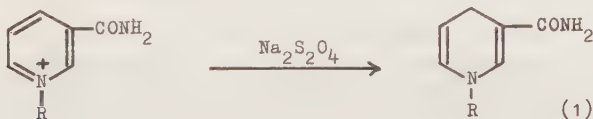


1.6-



1.4-Dihydropyridin

Die Reduktion von Pyridiniumsalzen mit Natriumdithionit führt zu 1.4-Dihydropyridinen (1)²⁾:

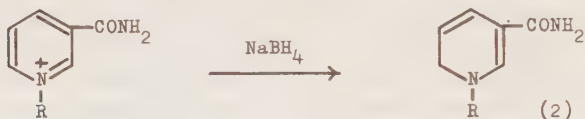


(R = Alkyl, Benzyl)

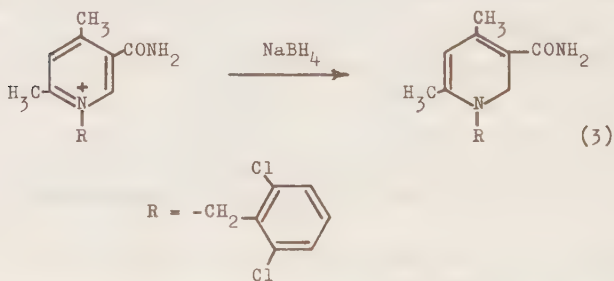
-
- 1) O. Warburg, W. Christian, A. Greise, Biochem. Z. 282, 157 (1935)
 - 2) K. Wallenfels u. H. Schüly, Ang. Chem. 67, 517 (1955)
 - 3) M. E. Pullmann, A. San Pietro u. S. P. Colowicki, J. biol. Chem. 206, 119 (1954)
 - 4) F. H. Westheimer, D. Mauzerall, J. Am. Chem. Soc. 77, 2261 (1955)

Auch bei der enzymatischen Reduktion von NAD und NADP wird der Wasserstoff in 4-Stellung aufgenommen ^{3,4}).

Reduktion mit Natrium- bzw. Kaliumboranat führt dagegen zu 1,6-Dihydronicotinamiden (2) ^{5,6}):



Ist die 6-Stellung des Nicotinamids durch Substitution sterisch abgeschirmt, so erfolgt der Angriff des Hydridions in 2-Stellung, wobei ein Derivat des 1,2-Dihydronicotinamids (3) erhalten wird ⁶):



Die drei isomeren Dihydropyridinderivate (1), (2) und (3) zeigen charakteristische Unterschiede in den UV-Spektren.

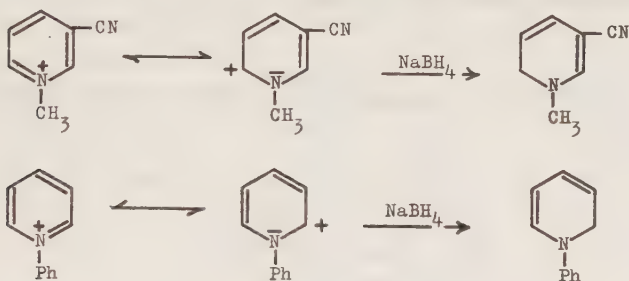
Auch andere Pyridiniumsalze sind der Reduktion mit Borhydriden zugänglich. Die Dihydropyridinstufe wird erhalten, falls die Reaktion in alkalischem Medium bei niedriger Temperatur durchgeführt wird. Bei schwach basischer

5) K.Wallenfels u. H.Schüly, Liebigs Ann. Chem. 621, 106 (1959)

6) K.Wallenfels u. H.Schüly, Liebigs Ann. Chem. 621, 215 (1959)

bis neutraler Reaktion verläuft die Reduktion bis zum Tetrahydropyridin 7,8).

In den beiden folgenden Fällen wird ausschließlich die 6- bzw. 2-Stellung des Pyridiniumkations angegriffen 9,10);



(Ph = Phenyl)

Reaktion von Pyridiniumsalzen mit anderen nucleophilen Agentien:

Pyridiniumionen reagieren reversibel mit Hydroxylionen zu sog. Pseudobasen (4), die als Derivate von Dihydropyridinen angesehen werden können:



Gleichartig verhält sich das Cyanidion. Dagegen liegt bei den Chloridionen infolge ihrer geringeren Nucleophilie das Gleichgewicht vollständig auf der linken Seite.

7) J.Panouse, Compt. rend. 233, 260, 1200 (1953)

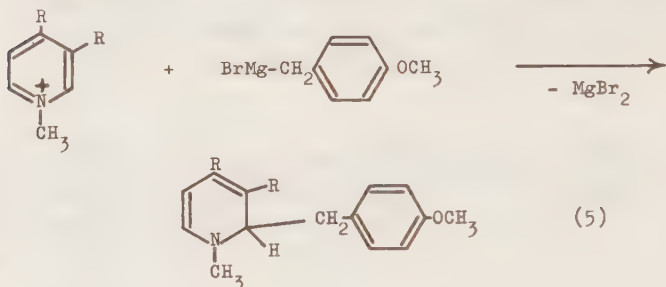
8) J.Panouse, Bull. soc. chim. France 1953, 60

9) K.Schenker u. J.Druey, Helv. chim. Acta 42, 1960 (1959)

10) M.Saunders u. E.H.Gold, J. Org. Chem. 27, 1439 (1962)

11) J.H.Ager u. E.L.May, J. Org. Chem. 25, 984 (1960)

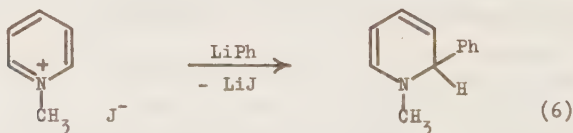
Über die Reaktion von Pyridiniumsalzen mit den bes. stark nucleophilen metallorganischen Verbindungen liegen nur wenige Untersuchungen vor. Die Reaktion mit Grignardverbindungen scheint nur im Falle der Benzyl-Verbindungen in der erwarteten Weise zu verlaufen:



Die erhaltenen 2-Benzyl-1,2-dihydropyridine (5) sind als Vorstufen für die Synthese von Verbindungen der Benzomorphanreihe von Interesse ^{11,12}).

Bei der Umsetzung von Pyridiniumsalzen mit anderen Grignardverbindungen wurden keine wesentlichen Ausbeuten an Dihydroprodukten erhalten ¹³).

Als Produkt der Reaktion von Lithiumphenyl mit N-Benzylpyridiniumchlorid wurde 1-Benzyl-2-phenyl-1,2-dihydropyridin von Abramovitch und Mitarbeitern vermutet, jedoch nicht isoliert ¹⁴). Dagegen erhielten Huisgen und Grasshey bei der Umsetzung von Lithiumphenyl mit N-Methylpyridiniumjodid das 1-Methyl-2-phenyl-1,2-dihydropyridin (6) ¹⁵:



12) E.M.Fry, J. Org. Chem. 28, 1869 (1963)

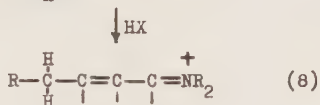
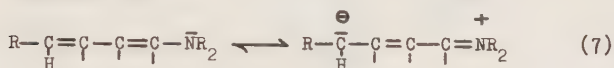
13) E.Bergmann u. W.Rosenthal, J. prakt. Chemie 135, 267 (1932)

2. Reaktionen der Dihydropyridine

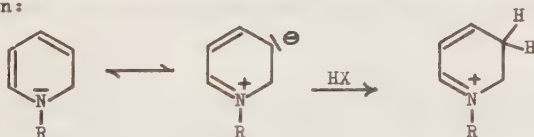
2.1 Einwirkung von Säuren.

Hier muß unterschieden werden zwischen der Einwirkung starker und schwacher Säuren. Es zeigt sich, daß Parallelen bestehen zu den von O p i t z untersuchten offenkettigen Dienaminen (7) ¹⁶⁾.

a) Starke Säuren lagern ein Proton an die 5-Stellung der Dienamine an:



Die entstehenden Dienimmoniumsalze (8) sind äußerst instabil. Salze mit analoger Struktur bilden sich bei der Einwirkung starker Säuren auf o-Dihydropyridine. Dadurch kann die große Säureempfindlichkeit dieser Verbindungen erklärt werden:



b) Mit schwachen Säuren erfolgt die Protonierung der Dienamine ganz überwiegend in der 3-Stellung, wobei das Anion

14) R.A.Abramovitch, K.S.Ahmed u. Choo-Seng Giam, Can. J. Chem. 41, 1752 (1963)

15) R.Huisgen u. R.Grashey, Chem. Ber. 92, 2641 (1959)

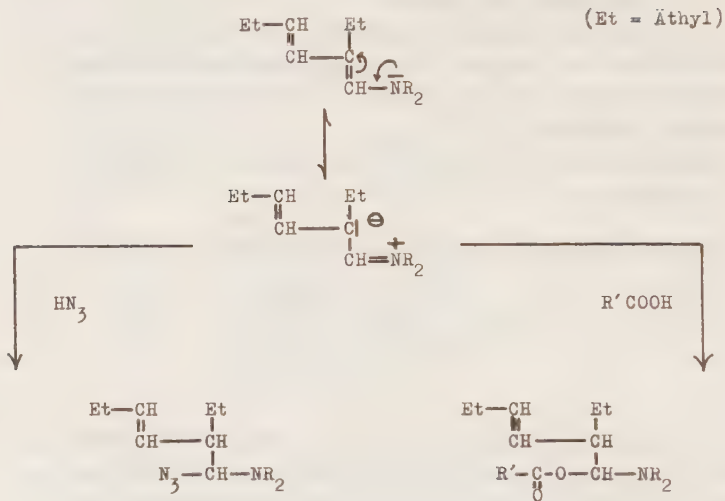
16) G.Opitz u. W.Merz, Liebigs Ann. Chem. 652, 139 (1962)

17) G.Opitz u. W.Merz, Liebigs Ann. Chem. 652, 158 (1962)

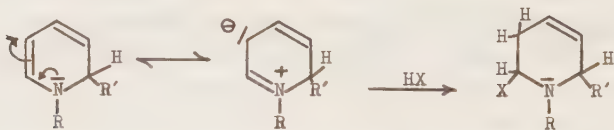
18) G.Opitz u. W.Merz, Liebigs Ann. Chem. 652, 165 (1962)

19) E.M.Fry, J.Org.Chem. 29, 1647 (1964)

am C-2-Atom gebunden wird 17,18):



Übertragen auf 1,2-Dihydropyridine entspricht dies einem Angriff des Protons auf das C-5-Atom:

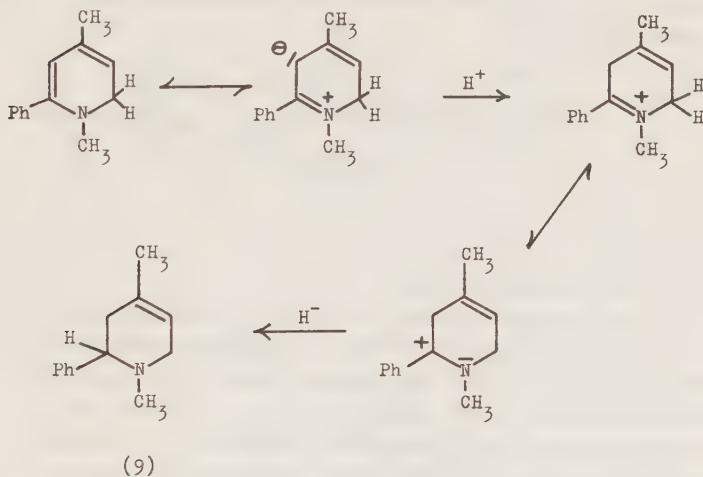


Nach diesem Mechanismus verläuft die Reaktion von 1,2-Dihydropyridinen mit Cyanwasserstoff 19):

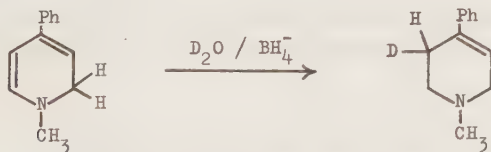


2.2 Reduktion zu Tetrahydropyridinen.

In nur schwach alkalischer Lösung lassen sich 1.2- und 1.6-Dihydropyridine mit Borhydriden zu Tetrahydropyridinen reduzieren. Dabei erfolgt zunächst Angriff eines Protons, dann wird ein Hydrid-Ion aufgenommen^{20,21)}:



Die Struktur des substituierten Tetrahydropyridins (9) ist durch das NMR-Spektrum gesichert. Wird D_2O als Lösungsmittel für die Reduktion verwendet, so tritt das Deuteriumatom in die 5-Stellung des Dihydropyridins ein, wie sich ebenfalls spektroskopisch beweisen läßt:

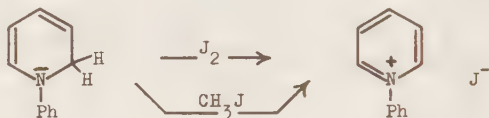


20) R.E.Lyle, D.A.Nelson u. P.S.Anderson, Tetrah. Letters 1962, 553

21) P.S.Anderson u. R.E.Lyle, Tetrah. Letters 1964, 153

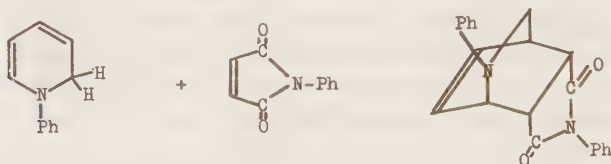
2.3 Oxydation.

Dihydropyridine sind sehr sauerstoffempfindlich. Die Oxydation verläuft jedoch unter Verharzung und führt zu keinen definierten Produkten ²²⁾. In einigen Fällen ist es möglich, aus Dihydropyridinen ein Hydridion zu entfernen unter Rückbildung eines Pyridiniumsalzes. Hierfür wird ein radikalischer Reaktionsverlauf vorgeschlagen ¹⁰⁾:



2.4 Diels-Alder-Reaktionen

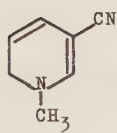
Das konjugierte Diensystem der 1.2- und 1.6-Dihydropyridine ist grundsätzlich zu Diels-Alder-Additionen befähigt. K a r r e r und Mitarbeiter konnten jedoch bei der Umsetzung einiger Dihydropyridine mit Maleinsäureanhydrid keine definierten Reaktionsprodukte isolieren ²³⁾. Dagegen liefert N-Phenyl-maleinimid mit N-Phenyl-1.2-dihydropyridin glatt ein 1:1 - Addukt ¹⁰⁾:



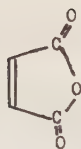
1-Methyl-3-cyan-1.6-dihydropyridin (10) reagiert sehr leicht mit Acrylnitril oder Maleinsäureanhydrid zu Diels-Alder-Addukten ⁹⁾:

22) J. Panouse, Bull. soc. chim. France 1953, 53D

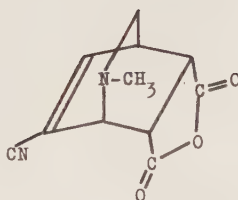
23) P. Karrer, G. Schwarzenbach und G. F. Urzinger, Helv. chim. Acta 20, 72 (1937)



+



(10)

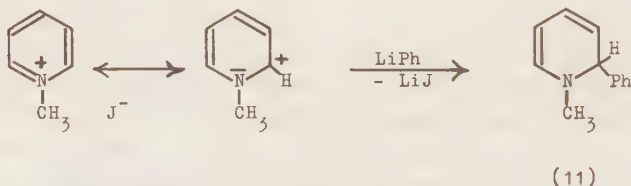


III.

Spezieller Teil1. Umsetzungen von Pyridiniumsalzen mit lithiumorganischen Verbindungen.

1.1 Reaktion von N-Methylpyridiniumjodid mit Lithiumphenyl.

Zur Suspension des Pyridiniumsalzes in absolutem Äther wird eine ätherische Lösung von Lithiumphenyl unter Stickstoff zugetropft bis das Salz fast ganz in Lösung gegangen ist. Dabei wird gut gerührt und von außen mit kaltem Wasser gekühlt. Nach der Zugabe von Wasser läßt sich das 1-Methyl-2-phenyl-1,2-dihydropyridin (11) aus der ätherischen Lösung isolieren:



Die Substanz wird als gelbes destillierbares Öl (Kp. 70-75 °C / 0.1 mm) erhalten, das bei Luftzutritt sofort dunkel wird und verharzt. Die Ausbeute liegt zwischen 40 und 50 %, daneben entstehen beträchtliche Mengen polymerer Produkte.

IR-Spektrum:

Die Valenzschwingungen des konjugierten Doppelbindungssystems treten in allen untersuchten 1,2-Dihydropyridinen bei 1570 und 1640 cm^{-1} als zwei starke Banden auf. Die Absorption bei 690 - 710 cm^{-1} kann den beiden cis-Doppelbindungen zugeordnet werden.

NMR-Spektrum (CCl_4):

7.65 τ	(s, 3)	N-Methyl-Gruppe
5.55 τ	(1, m)	CH-Ph
5.10 τ	(m, 2)	4.25 τ (m, 2) Olefin. Protonen
2.75 τ	(m, 5)	Phenyl-Protonen

Im Massenspektrum erscheint der Molekularpeak bei $m/e = 171$ ($MG = 171.2$).

Bei der katalytischen Hydrierung der Substanz (Äthanol, Pd/C-Katalysator, 1 - 2 at, 20 °C) erhält man als einziges Reaktionsprodukt das 1-Methyl-2-phenyl-piperidin (12) :



Siedepunkt der Base und Schmelzpunkt des Pikrats stimmen mit den Angaben der Literatur überein: Kp. 64 °C / 0.2 mm (Lit.²⁴): 58-60 °C / 0.05 mm), Schmelzpunkt des Pikrats 171 °C (Lit.²⁴): 171 °C).

NMR-Spektrum:

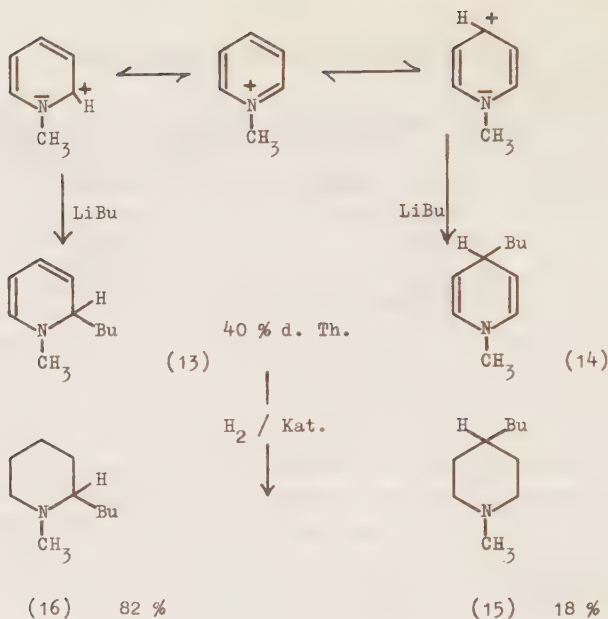
8.08 τ (s, 3)	N-CH ₃
7.15 τ (m, 1)	<u>H</u> -C-Ph
7.3 - 8.80 τ (m, 8)	Ringprotonen
2.80 τ (m, 5)	Phenylprotonen

Bei der Umsetzung von N-Methyl-pyridinium-jodid mit Lithiumphenyl wird kein Angriff in der 4-Stellung beobachtet.

1.2 Reaktion von N-Methyl-pyridinium-jodid mit n-Butyllithium.

Hier zeigt sich, daß infolge der gegenüber Lithiumphenyl erhöhten Nucleophilie des Lithiumbutyls neben dem bevorzugten Angriff auf die 2-Stellung auch eine Reaktion an der 4-Position des Pyridiniumkations erfolgt:

-
- 24) K.H.Büchel und F.Korte, Chem. Ber. 95, 2438 (1962)
 - 25) R.Lukeš und O.Červinka, Chem. listy 51, 2142 (1957);
C. A. 52, 5410c (1958)



Das Gemisch der isomeren Dihydropyridine (13) und (14) wird wegen der großen Luftempfindlichkeit sofort ohne vorhergehende Destillation hydriert.

Die Auftrennung der erhaltenen N-Methyl-butyl-piperidine (16) und (15) gelingt durch fraktionierte Kristallisation der Pikrate, da das Pikrat des 4-Isomeren in Äthanol bedeutend schwerer löslich ist als das des 2-Isomeren (16). Die quantitative Durchführung der Trennung zeigt, daß das Gemisch zu 82 % aus 1-Methyl-2-butyl-piperidin (16) und zu 18 % aus 1-Methyl-4-butyl-piperidin (15) besteht.

Schmelzpunkte der Pikrate:

Pikrat von (16): Fp. 91 °C (Lit. ²⁵): 88 °C)

Pikrat von (15): Fp. 195 - 196 °C

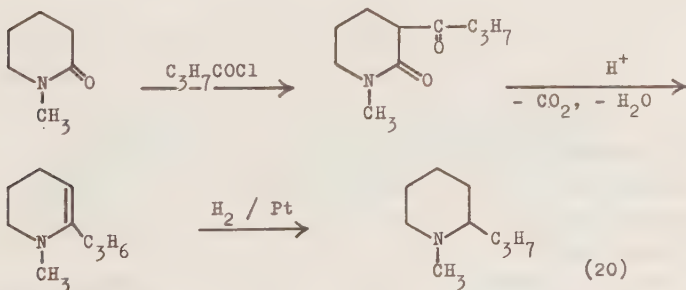
Die NMR-Spektren der isomeren Verbindungen (15) und (16) unterscheiden sich kaum. Die N-Methylgruppe erscheint bei 7.90 τ als Singulett, die Ringprotonen liegen zwischen 7.2 und 9.0 τ .

In den Massenspektren erscheint in beiden Fällen der Molekularpeak bei $m/e = 155$ ($MG = 155.3$). Er ist jedoch im Spektrum der 2-substituierten Verbindung (16) sehr schwach, da hier die Abspaltung der Butylgruppe (57 ME) begünstigt ist; demgemäß liegt der Basispeak bei $m/e = 98$.

Bei dem 4-Isomeren (15) erfolgt bevorzugt eine Eliminierung eines zum Stickstoff α -ständigen Ringprotons, sodaß der Basispeak bei $m/e = 154$ liegt. Die Abspaltung der Butylgruppe tritt dagegen in den Hintergrund.

1.3 Umsetzung von N-Methylpyridiniumjodid mit n-Propyllithium.

N-Methyl-2-n-propyl-piperidin (20) ist neben ähnlichen Substanzen im Schierling (*Conium maculatum*) als giftiges Alkaloid enthalten ²⁶⁾. Diese Substanz läßt sich durch Methylierung von n-Propylpiperidin (Coniin) oder auf dem von F. K o r t e und Mitarbeitern ²⁷⁾ angegebenen Wege über eine Acyllactam-Umlagerung darstellen:



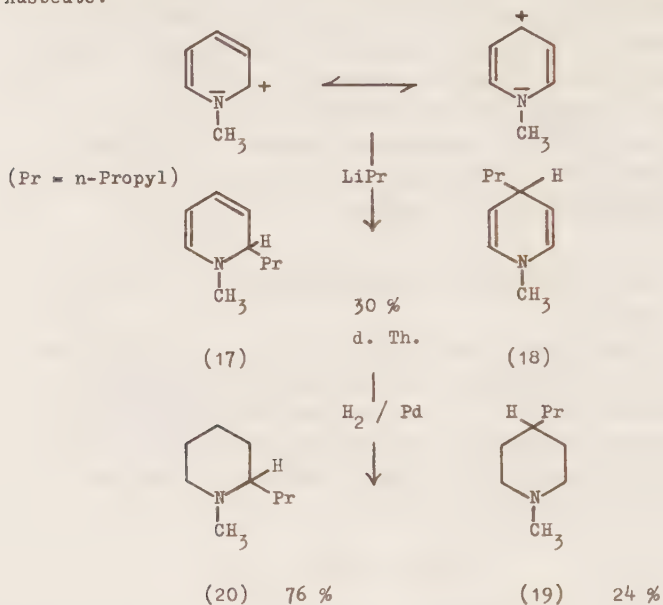
N-Methyl- γ -conicein

Durch Umsetzung von N-Methylpyridiniumjodid mit n-Propyllithium bei ca. 0 °C erhält man ein Gemisch der beiden iso-

26) K.Hess und A.Eichel, Ber. dtsh. chem. Ges. 50, 1396 (1917)

27) K.H.Büchel u. F.Korte, Chem. Ber. 95, 2460 (1962)

meren Dihydropyridine (17) und (18) in ca. 30-prozentiger Ausbeute:



Das Gemisch der Dihydropyridine wird sofort hydriert und analog zum vorhergehenden Versuch über die Pikrate aufgetrennt. Auch hier ist das Pikrat des 4-Isomeren (19) bedeutend schwerer löslich und hat einen wesentlich höheren Schmelzpunkt:

Pikrat von N-Methylconiin (20): Ausbeute 76 % (bezogen auf das Gemisch von (19) und (20)), Fp. 108-109 °C (Lit. ²⁶); 110 °C).

Pikrat von 1-Methyl-4-propyl-piperidin (19): Ausbeute 24 %, Fp. 184-185 °C.

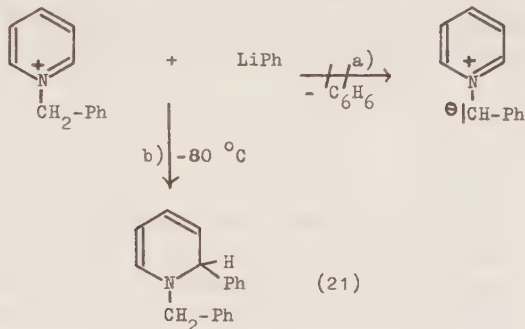
Die freien Basen lassen sich durch Behandeln der Pikrate mit konzentrierter Ammoniaklösung erhalten:

DL-N-Methylconiin (20): Kp. 67 °C / 10 mm (Kp. Lit. ²⁷); 68 °C / 10 mm).

1-Methyl-4-propyl-piperidin (19): Kp. 65 °C / 11 mm.

Die Massenspektren der beiden Isomeren (19) und (20) zeigen die schon bei den butyl-substituierten Verbindungen (15) und (16) erklärten Unterschiede.

1.4 Umsetzung von N-Benzylpyridiniumchlorid mit Lithiumphenyl.

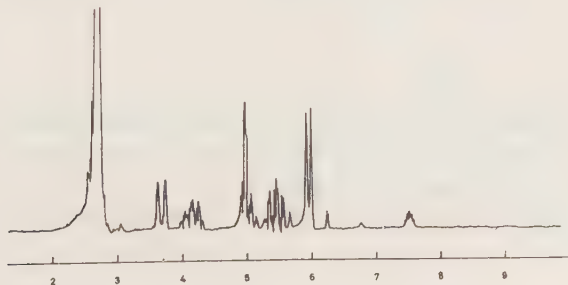


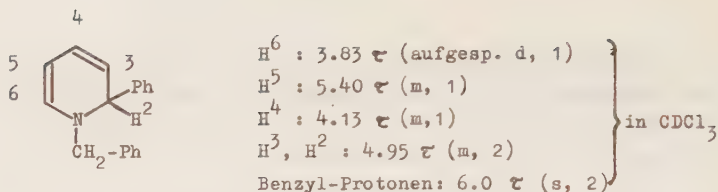
Die Azidität der benzyllischen Protonen reicht für eine Reaktion auf dem Wege a) nicht aus. Man erhält in ca. 70-prozentiger Ausbeute das 1-Benzyl-2-phenyl-1,2-dihydropyridin (21) in hellgelben, unter Stickstoff haltbaren Kristallen, die bei 94 - 95 °C schmelzen.

IR-Spektrum: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$: 1560 und 1645 cm^{-1} .

UV-Spektrum (n-Heptan): λ_{max} 260 und 352 mp.

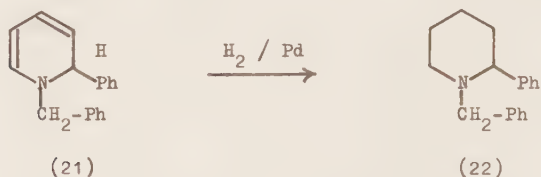
NMR-Spektrum (DMSO) :





Wird das Spektrum in Dimethylsulfoxid aufgenommen, so erscheint das Signal der Benzylprotonen als schwaches AB-System bei 5.95 τ ($J = 15$ Hz).

Die Hydrierung von (21) ergibt in 80-prozentiger Ausbeute 1-Benzyl-2-phenyl-piperidin (22):



(22): Fp. 95 $^{\circ}C$ (Lit. ¹⁴); 93 $^{\circ}C$); Pikrat: Fp. 169 $^{\circ}C$.

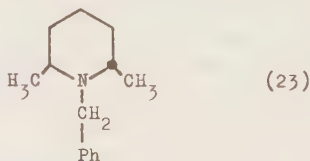
NMR-Spektrum (CCl_4): 6.77 τ (AB-q, $J = 13.5$ Hz) Benzyl-Prot.

7.10 τ (m, 1) $\underline{HC}$ -Ph

2.5 - 3.10 τ (m, 10) Phenylprotonen

7.10, 7.9 - 8.9 τ (m, 8) Ringprotonen

Ein ähnliches AB-Quartett ($J = 14$ Hz) tritt im NMR-Spektrum der trans-Form des 1-Benzyl-2.6-dimethyl-piperidins (23) auf ²⁸):

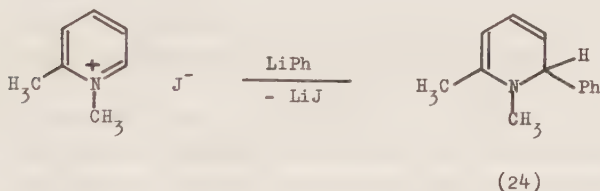


Hier wirkt der trans-disubstituierte Piperidinring als dissymmetrischer Molekülteil, der die magnetische In-

28) R.K.Hill u. Tak-Hang Chan, Tetrah. 21, 2015 (1965)

äquivalenz der Benzylprotonen bedingt. Bei der entsprechenden *cis*-Verbindung erscheinen diese Protonen als Singulett.

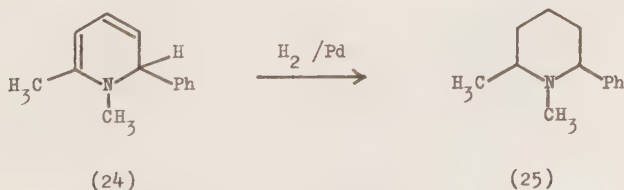
1.5 Umsetzung von 1.2-Dimethyl-pyridiniumjodid mit Lithiumphenyl.



Wie infolge der elektronenabgebenden Wirkung der Methylgruppe zu erwarten ist, erfolgt der Angriff ausschließlich am unsubstituierten α -C-Atom. Das 1.6-Dimethyl-2-phenyl-1,2-dihydropyridin (24) wird in 80-prozentiger Ausbeute isoliert (Kp. 70-80 °C / 0.01 mm im Kugelrohr). Es ist gegen Oxydation und Polymerisation beständiger als weniger substituierte Dihydropyridine.

Im IR-Spektrum von (24) treten C=C-Valenzschwingungen bei 1565 und 1645 cm^{-1} auf.

Die Hydrierung führt zum 1.6-Dimethyl-2-phenyl-piperidin (25):



Es wird kein durch einen Angriff auf die 4-Stellung entstandenes Produkt gefunden.

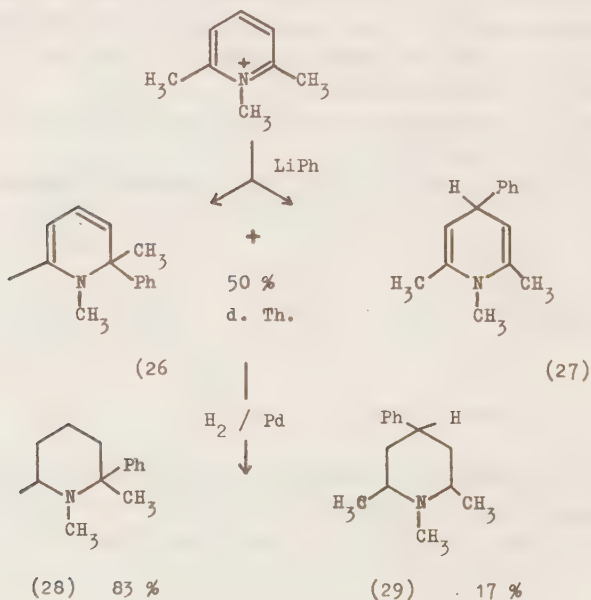
(25): Kp. 97.5 - 98.5 °C / 0.4 mm. Pikrat: Fp. 174 °C.

NMR-Spektrum von (25) (CDCl_3):

N-CH_3	: 8.05 τ (s, 3)
H-C-CH_3	: 8.88 τ (d, 3)
H-C-Ph	: 7.15 τ (m, 1)
Ringprotonen	: 7.7 - 8.7 τ (m, 7)
Aromatische Prot.	: 2.75 τ (breites s, 5)

1.6 Umsetzung von N-Methyl-2,6-dimethyl-pyridinium-jodid mit Lithiumphenyl.

Durch die Substitution der 2- und 6-Stellung des Pyridinrings mit elektronendrückenden Methylgruppen sollte die Elektrophilie der betreffenden C-Atome gegenüber den unsubstituierten Salzen vermindert sein. Außerdem ist anzunehmen, daß die sterische Behinderung in den 2- und 6-Positionen nun einen Angriff am C-4-Atom möglich macht. Die Durchführung des Versuches bestätigt diese Erwartungen.



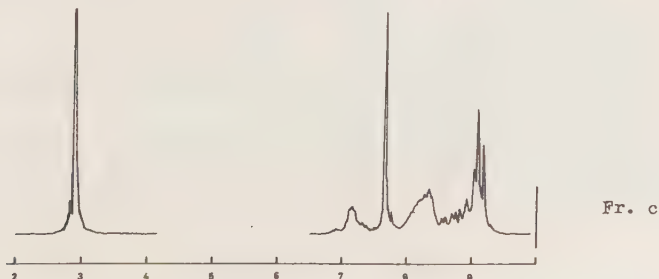
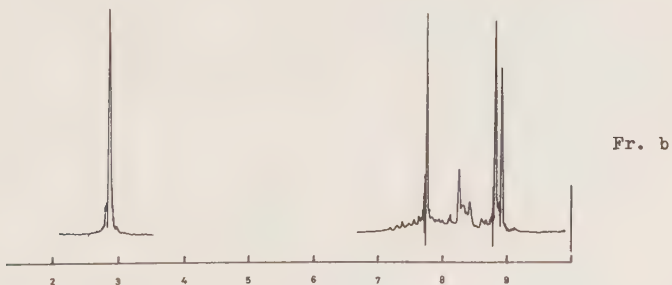
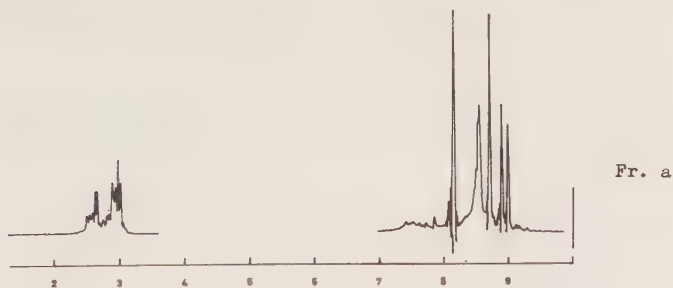
Das Gemisch der 1.2- und 1.4-Dihydropyridine (26) und (27) wird zu den entsprechenden Piperidinen hydriert. Durch sorgfältige Destillation über eine Drehbandkolonne lassen sich aus dem Gemisch der isomeren Piperidine (28) und (29) drei Hauptfraktionen erhalten (s. exper. Teil):

Fraktion a: Kp. 112 - 114 °C / 0.3 mm

Fraktion b: Kp. 118-118.5 °C / 0.3 mm

Fraktion c: Kp. 124 - 125 °C / 0.3 mm

Die NMR-Spektren der drei Fraktionen zeigen wesentliche Unterschiede.



Fraktion	N-CH ₃	HC-CH ₃	Ph-C-CH ₃	HC-Ph
a	8.15 s	8.90 d	8.70 s	—
b	7.80 s	8.85 d	8.80 s	—
c	7.65 s	9.0-9.3 m	—	7.15 m

Aus den NMR-Spektren folgt, daß die Fraktion c das 4-Isomere darstellt. Das 1.2.6-Trimethyl-4-phenyl-piperidin (29) wird in 17-prozentiger Ausbeute erhalten (bezogen auf das Isomerengemisch). Das Vorhandensein von cis-trans-Isomeren zeigt sich im unscharfen Schmelzpunkt des Pikrats (Fp. 125-131 °C) und in der breiten Struktur des C-Methyl-Signals im NMR-Spektrum von (29).

Die Fraktionen a und b bestehen aus stereoisomeren Formen der 2-substituierten Verbindung (28). Dies zeigt sich in der Lage der N-CH₃-Signale und dem Fehlen eines benzylständigen Protons.

Im Spektrum der Fraktion a ist das N-CH₃-Signal bes. stark nach höherem Feld verschoben, d.h. die Methylgruppe liegt oberhalb des Phenylrings. An einem Molekülmodell kann man zeigen, daß dies der Fall ist, wenn beide C-Methylgruppen cis-ständig sind und äquatoriale Positionen einnehmen.

Fraktion b wäre dann dem trans-Isomeren zuzuordnen.

Auch im Massenspektrum der drei Fraktionen sind Unterschiede vorhanden:

Fraktion:	a)	203	M ⁺	188 (M ⁺ -CH ₃)	131	126
"	b)	203	M ⁺	188 (M ⁺ -CH ₃)	131	—
"	c)	203	M ⁺	(188)	172	146

Beim 1.2.6-Trimethyl-2-phenyl-piperidin (Fraktionen a und b) erscheint der Basispeak bei m/e = 188; dies entspricht der Abspaltung einer Methylgruppe vom phenylsubstituierten C-Atom. Das entstehende Carboniumion ist durch den benachbarten Stickstoff zusätzlich stabilisiert.

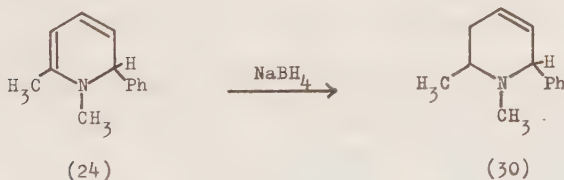
Im Massenspektrum des 4-Isomeren (29) (Fraktion c) ist dagegen m/e = 188 nur schwach vorhanden. Die Massenzahl 172

entspricht dem Verlust eines H-Atoms und zweier Methylgruppen. Der Basispeak liegt bei $m/e = 146$. Er kommt durch Abspaltung von zwei Methylgruppen und einem HCN-Molekül zustande.

2. Umsetzungen mit 1.2-Dihydropyridinen

2.1 Reduktion mit Natriumborarat.

Der Mechanismus der Reduktion von o-Dihydropyridinen mit Borarat wurde auf Seite 97 beschrieben. In der Literatur finden sich Angaben, daß die Reduktion 6-substituierter Pyridiniumsalze auf der Stufe des Dihydropyridins zum Stillstand kommt ⁶⁾. Es wurde daher das Verhalten von 1.6-Dimethyl-2-phenyl-1.2-dihydropyridin (24) gegen Natriumborarat untersucht. Dabei zeigt sich, daß in fast neutraler Lösung trotz der 6-Substitution Reduktion zum 1.2.5.6-Tetrahydropyridin (30) erfolgt:



Die Struktur der Verbindung geht aus dem NMR-Spektrum hervor:

2.85 τ (m, 5)	Phenylprotonen
4.55 τ (m, 2)	Olefin. Protonen
6.45 τ (m, 1)	$\underline{\text{H}}\text{C}-\text{Ph}$
7.63 τ (m, 1, $J = 6 \text{ Hz}$)	$\underline{\text{H}}\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$
8.0 τ (s, 3)	$\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$
8.92 τ (d, 3, $J = 6 \text{ Hz}$)	$\text{HC}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$

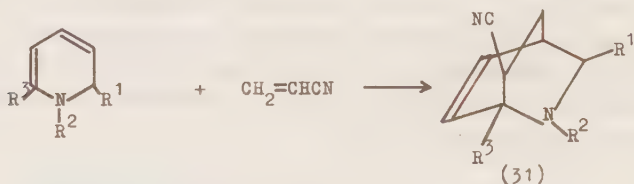
Das Auftreten einer gemeinsamen Kopplungskonstante in den Multiplikts der olefinischen Protonen und des benzylistän-

digen Protons beweist die Lage der Doppelbindung zwischen C-3 und C-4 des Pyridinrings.

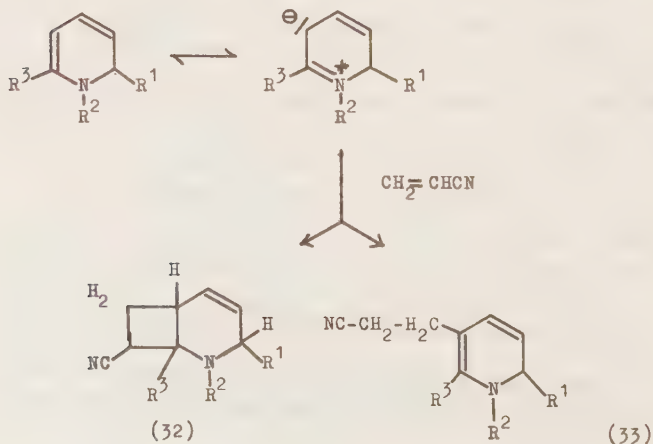
2.2 Reaktion von 1.2-Dihydropyridinen mit Acrylnitril.

Wird 1.6-Dimethyl-2-phenyl-1.2-dihydropyridin (24) in ätherischer Lösung mit Acrylnitril zur Reaktion gebracht, so läßt sich eine farblose kristalline Verbindung isolieren. Die sublimierbaren Kristalle schmelzen bei 100-100.5 °C. Für den Reaktionsablauf kommen mehrere Mechanismen in Frage:

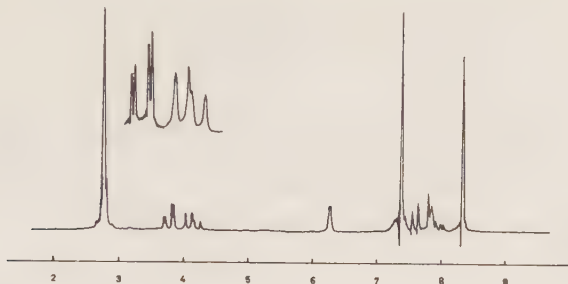
- a) Das Dihydropyridin reagiert als Dienamin in einer normalen Diels-Alder-Reaktion ^{9,10,29};



- b) Das Dihydropyridin reagiert als Enamin und wird in 5-Stellung elektrophil angegriffen ³⁰;



NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes von (24) mit Acrylnitril:



8.32 τ (s, 3, Methyl), 7.37 τ (s, 3, Methyl), 7.2 - 8.2 τ (m, 4), 6.25 τ (m, 1), 3.7 - 4.3 τ (m, 2, olefinische Protonen), 2.78 τ (breites s, 5, Phenylprotonen).

UV-Spektrum (n-Heptan): $\lambda_{\max}$: 214, 265 Sch.

IR-Spektrum : ν_{CN} : 2225 cm^{-1} .

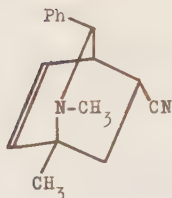
Aus den Spektren geht hervor, daß die Substanz nur eine Doppelbindung enthält; dies erlaubt, die Struktur (33) auszuschließen.

Eine genaue Analyse des NMR-Spektrums zeigt, daß die Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen (7.5 Hz) nicht mit den für eine Cyclohexenstruktur (32) zu erwartenden übereinstimmen. In (32) sollten außerdem beide Olefinprotonen mit ca. 6 Hz mit den benachbarten H-Atomen koppeln. Im Spektrum koppelt aber nur eines dieser beiden Protonen mit einem benachbarten H-Atom, d.h. eine Nachbarstellung zur Doppelbindung ist mit einer Methylgruppe besetzt, sodaß der Verbindung die Struktur des Diels-Alder-Adduktes (31) zukommt.

29) J.Ø.Madsen u. S.O.Lawesson, Tetrah. 24, 3369 (1968)

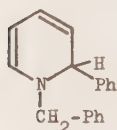
30) G.Stark, A.Brizzolara, H.Landesman, J.Szmuszkovicz und R.Terrell, J.Am.Chem.Soc. 85, 207 (1963)

(31)

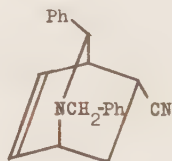
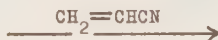


Auch das Massenspektrum steht mit dieser Struktur im Einklang. Der Molekularpeak erscheint bei 238 ME (MG der Substanz = 238.3). Der nächstniedere Peak ($m/e = 185$) entspricht der Abspaltung von einem Molekül Acrylnitril der Masse 53.

Wird 1-Benzyl-2-phenyl-1,2-dihydropyridin (21) mit Acrylnitril umgesetzt, so erhält man in analoger Reaktion ein Addukt, dem die Struktur (34) zukommt:



(21)



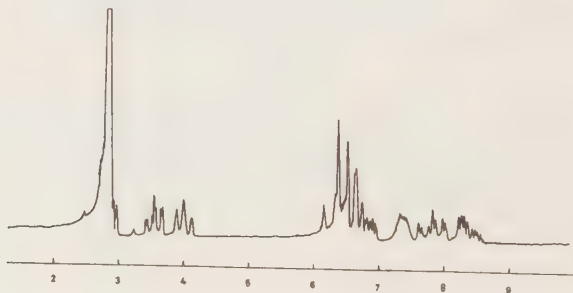
(34)

Fp. 116 - 117 °C

IR-Spektrum: ν_{CN} : 2225 cm^{-1}

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} : 220, 264 Sch mp.

NMR-Spektrum (CDCl_3):



7.55 - 8.60 τ (m, 2), 7.35 τ (m, 1), 6.1 - 7.0 τ (m, 5, darunter 2 Benzylprotonen als AB-System), 3.4 - 4.15 τ (m, 2 olefinische Protonen), 2.8 τ (m, 10, Phenylprotonen).

Die olefinischen Protonen zeigen auch hier eine Kopplungskonstante (7.5 Hz), die nicht für eine Cyclohexenstruktur paßt (9 Hz), sodaß ebenfalls die Bicyclooctanstruktur (34) gesichert ist.

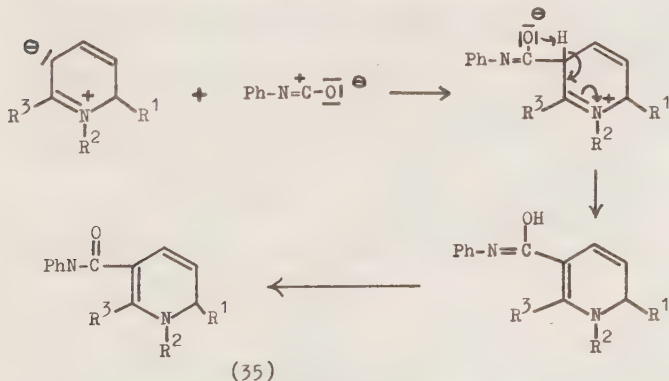
Massenspektrum: $[M]^+$: 300 ME (MG = 300.4)
 $[M]^+$ - $CH_2=CHCN$: 247 ME.

Die Nitrilgruppe kann sich in (31) und (34) je nach der Orientierung des angreifenden Acrylnitrils in der 5- oder 6-Stellung des 2-Aza-bicyclo[2.2.2]octan-Systems befinden. Hierüber kann zunächst noch keine Aussage gemacht werden.

2.3 Umsetzung von 1,2-Dihydropyridinen mit Phenylisocyanat.

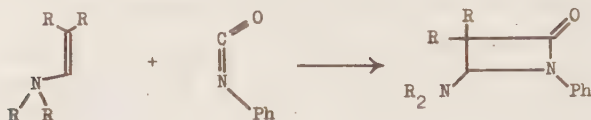
Auf Grund der beiden mesomeren Formen der Dihydropyridine sind mehrere Reaktionsmöglichkeiten in Betracht zu ziehen.

a) Elektrophiler Angriff auf die 5-Stellung:

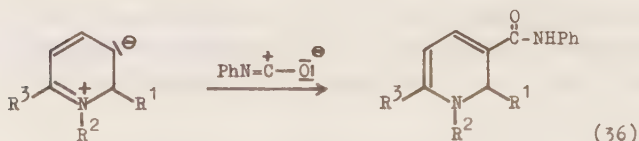


Ein analoger Mechanismus wird für die Reaktion einiger Enamine mit Phenylisocyanat beschrieben (31, 32). Jedoch ist

hier auch eine 1.2-Addition beobachtet worden, die zu β -Lactamen führt ³³⁾:



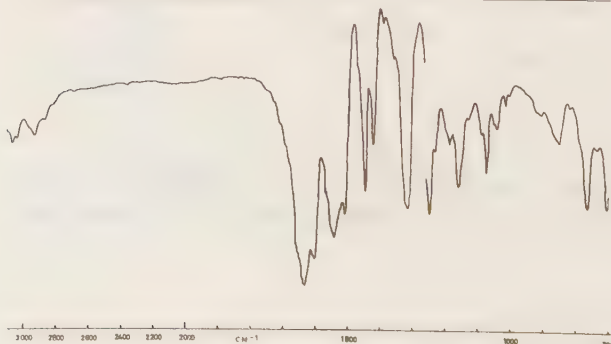
- b) Für den speziellen Fall der 1.2-Dihydropyridine besteht auch die Möglichkeit eines elektrophilen Angriffs an der 3-Stellung:



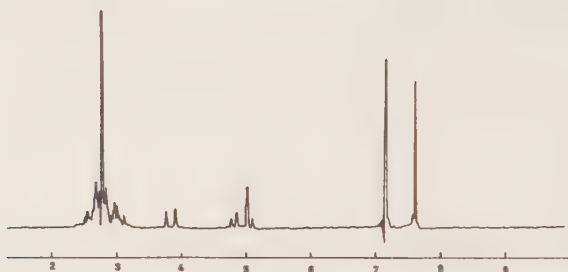
Bei der Umsetzung äquimolekularer Mengen 1.6-Dimethyl-2-phenyl-1.2-dihydropyridin (24) und Phenylisocyanat in absolutem Äther unter Stickstoff fällt nach kurzer Zeit in exothermer Reaktion eine kristalline Substanz aus. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol oder Methanol schmelzen die gelben Kristalle bei 156 °C.

Aus dem IR-Spektrum folgt, daß es sich um ein Amid der Struktur (35) oder (36) handelt:

Amidbande I	1630 cm ⁻¹	(α, β -ungesätt. Amid)
Amidbande II	1540 cm ⁻¹	} sek. Amide
Amidbande III	1310 cm ⁻¹	



NMR-Spektrum von (37) in CDCl_3 :

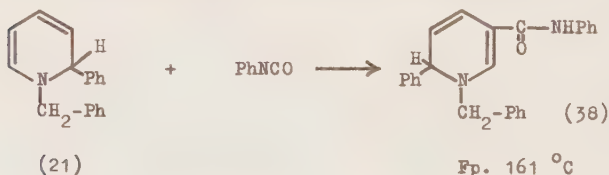


7.62 τ (s, 3, C- CH_3), 7.18 τ (s, 3, N- CH_3), 5.02, 4.75 - 5.10, 3.75 - 3.90 τ (m, 3, zwei olefin. Protonen und HC-Ph).

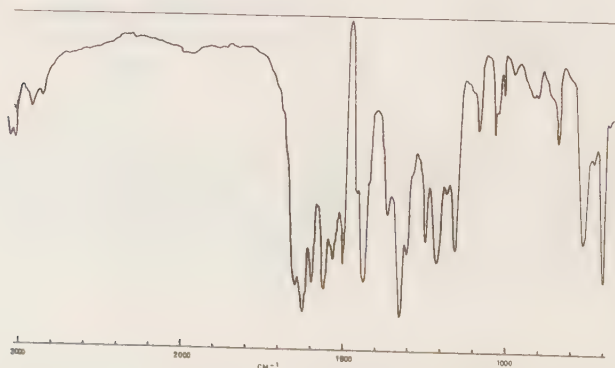
Zwischen 2.50 und 3.20 τ erscheint ein 11 Protonen entsprechendes Multipllett, wobei es sich um die aromatischen Protonen und das Proton am Amidstickstoff handelt.

Bei der Aufnahme des Spektrums in Dimethylsulfoxid erscheint das Amidproton bei 1.0 τ .

Das Dihydropyridin (21) reagiert mit Phenylisocyanat zum 1-Benzyl-6-phenyl-1.6-dihydronicotinsäure-anilid (38):



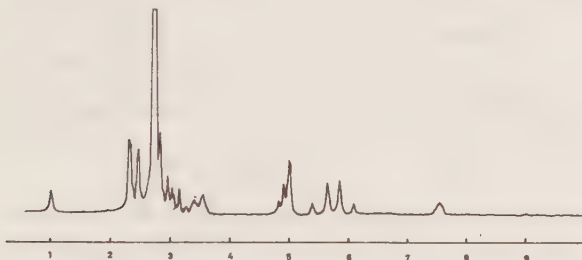
IR-Spektrum:



Amidbande I (C=O)	1628 cm ⁻¹
Amidbande II	1550 cm ⁻¹
Amidbande III	1325 cm ⁻¹

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} : 287 und 362 m μ .

NMR-Spektrum (DMSO):

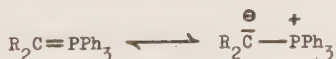


5.73 τ (AB-q, 2, J=15Hz, Benzylprot.), 4.95 τ (m, 2) und 3.45 τ (m, 1), 2.20 - 3.20 τ (m, 15 aromat. Prot. und 1 Olefin-Proton), 1.0 τ (s, 1, NH).

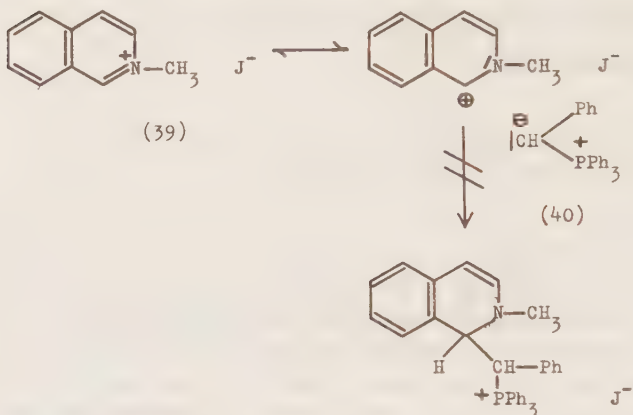
Die Umsetzung von 1.2-Dihydropyridinen mit Phenylisocyanat stellt somit einen bequemen Zugang zu Derivaten des 1.6-Dihydronicotinamids dar.

3. Umsetzung von Isochinoliniumsalzen mit Triphenylphosphinalkylenen

Nachdem sich gezeigt hatte, daß Pyridiniumsalze durch lithiumorganische Verbindungen nucleophil angegriffen werden, schien es interessant, das Verhalten von ähnlichen Immoniumsalzen gegenüber Triphenylphosphinalkylenen zu untersuchen. Es wurde N-Methylisochinoliniumjodid (39) verwendet, da im Vergleich zu Pyridiniumsalzen stabilere Reaktionsprodukte zu erwarten waren. Phosphinalkylene sind entsprechend ihrer Struktur zu nucleophilen Reaktionen befähigt ³⁴⁾:

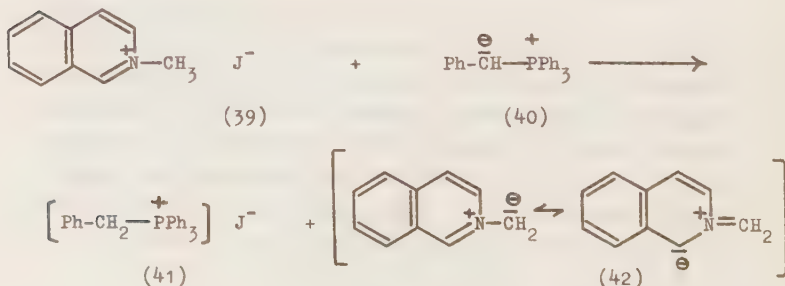


Die Umsetzung von N-Methyl-isochinoliniumjodid (39) mit einer benzolischen Lösung von Benzylidentriphenylphosphoran (40) verläuft jedoch nicht in der erwarteten Weise:

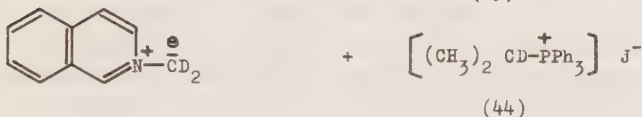
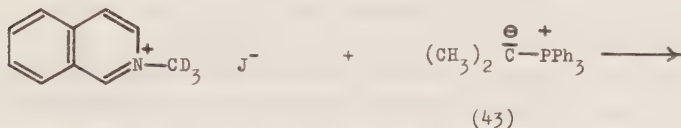


Man erhält vielmehr ein Salzgemisch, aus dem sich Benzyl-triphenylphosphoniumjodid (41) in 63-prozentiger Ausbeute isolieren läßt. Die benzolische Lösung enthält nur geringe Mengen basischer Substanzen.

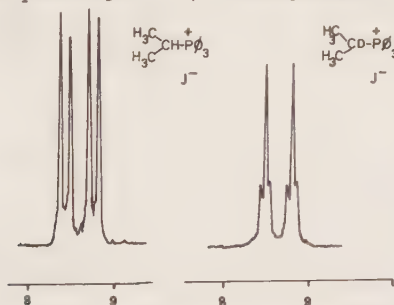
Der Reaktionsverlauf läßt sich nur so deuten, daß das Phosphinalkylen nicht als nucleophiles Agens, sondern als Base wirkt und mit dem Isochinoliniumsalz in einer Art "Umylidierung" ³⁵⁾ reagiert:



Zum Beweis dieses Mechanismus wird an der Methylgruppe deuteriertes N-Methyl-isochinoliniumjodid mit Isopropyliden-triphenylphosphoran (43) umgesetzt:



Das NMR-Spektrum des erhaltenen Salzgemisches zeigt, daß das Isopropyl-triphenylphosphoniumjodid (44) in der α -Stellung fast vollständig deuteriert ist (Fortfall der $\text{CH} - \text{CH}_3$ - Kopplung). Der geringe Anteil undeuterierten Salzes kann eventuell durch einen Protonenentzug in der 1-Stellung des Isochinoliniums Salzes entstanden sein. NMR-Spektrum des deuterierten und undeuterierten Isopropyl-triphenylphosphoniumjodids (nur Methylsignale):



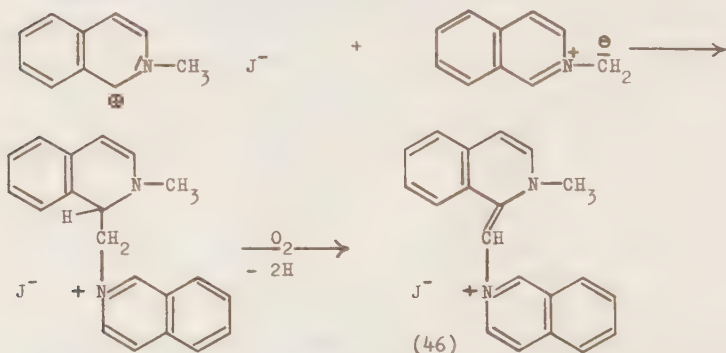
Mit dem nur schwach basischen Carbomethoxymethylen-triphenylphosphoran (45)



findet erwartungsgemäß keine Reaktion mehr statt.

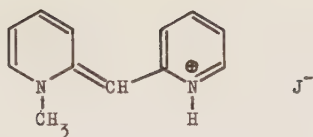
Folgeprodukte des Isochinolin-ylids (42):

Über die Stabilität derartiger Ylide ist bisher nichts bekannt, es ist jedoch anzunehmen, daß sie sehr reaktionsfähig sind. Im benzolischen Filtrat vom Salzgemisch läßt sich massenspektroskopisch vor allem Isochinolin nachweisen. Dies ist durch den bekannten Zerfall von Stickstoffyliden in Amine und Carbene zu erklären. Die Hauptmenge der eingesetzten Isochinoliniumverbindung findet sich wieder in dem in Benzol unlöslichen Salzgemisch. Wird es mit wenig Methanol behandelt, so bleibt der größte Teil des Benzyl-triphenylphosphoniumjodids (41) ungelöst zurück. Das erhaltene gelbe Filtrat färbt sich beim Stehen unter Luftzutritt allmählich rot. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man einen harzartigen Rückstand von dunkelroter Farbe. Aus dem Löslichkeitsverhalten ist auf eine salzartige Verbindung zu schließen. Für ihre Entstehung kann folgender Mechanismus vorgeschlagen werden :



Eine zu (46) analoge, ebenfalls rote Pyridiniumverbindung wurde von H. L e i s t e r beschrieben ³⁶⁾:

36) H. Leister, Dissertation, Universität Gießen 1958

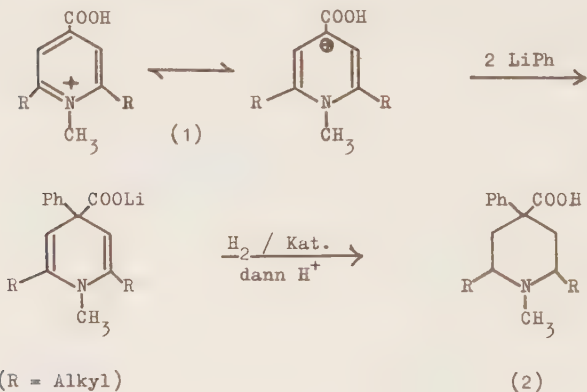


Die obigen Versuche wurden nicht weiter verfolgt, da sie nicht zu dem erwarteten Ergebnis führten.

IV. A u s b l i c k

Die durchgeführten Versuche beschränkten sich auf die Umsetzung von Lithiumorganylen mit alkylsubstituierten Pyridiniumsalzen. Es bleibt zu untersuchen, inwieweit reaktive Substituenten am Pyridinring vorhanden sein können.

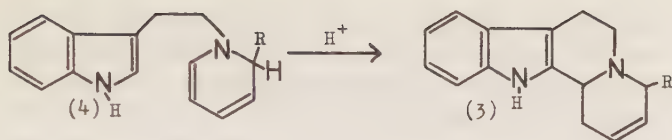
Das Salz (1) sollte z.B. mit Lithiumphenyl infolge der elektronenanziehenden Wirkung der Carboxylgruppe vorwiegend in 4-Stellung reagieren. Die Säuregruppe kann nach der Reaktion zurückerhalten werden:



Ester der Säure (2) können wegen ihrer Ähnlichkeit mit morphinartig wirkenden Substanzen (z.B. Pethidin, R = H) von pharmakologischem Interesse sein.

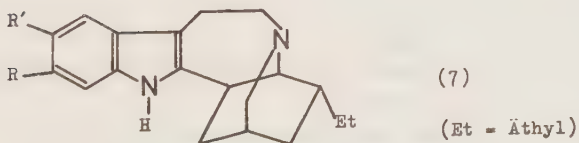
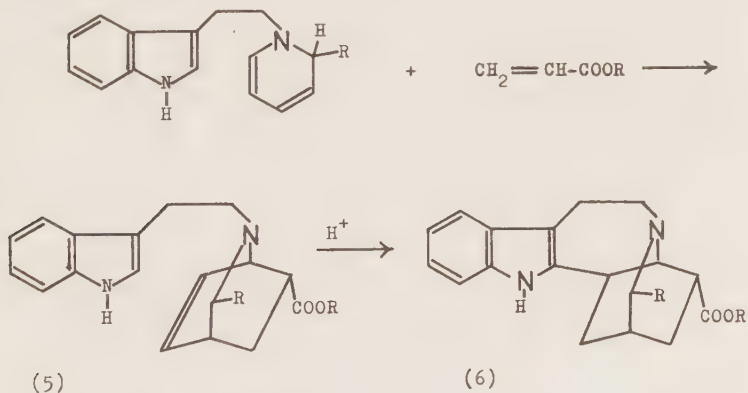
Auf dem Gebiet der Alkaloidsynthese spielen Dihydropyridine bereits eine wesentliche Rolle, z.B. bei der Darstellung von Alkaloiden mit β -Carbolinstruktur (3) ³⁷⁾:

37) E.Wenkert, R.A.Massy-Westropp, R.G.Lewis, J. Am. Chem. Soc. 84, 3732 (1962)



Die Ausgangssubstanzen (4) ($R = \text{Alkyl, Phenyl}$) lassen sich nach dem in dieser Arbeit beschriebenen Verfahren herstellen.

Die Diels-Alder-Addukte geeigneter Dihydropyridine (5) sind als Vorstufen für die Synthese eines Ringsystems (6) in Betracht zu ziehen, das in den Iboga-Alkaloiden (7) (aus *Tabernanthe iboga*) enthalten ist ^{38, 39, 40};



Ibogamin:	$R = H$	$R' = H$
Ibogain :	$R = H$	$R' = OMe$
Tabernanthin:	$R = OMe$	$R' = H$

Da die Indolgruppe im sauren Medium in ein Indoleniniumsalz übergeht, das sehr leicht in α -Stellung nucleophil angegriffen wird ⁴¹⁾, sollte der zum Ringsystem (6) führende Ringschluß möglich sein.

-
- 38) Überblick: G.T.Tatevosyan, Uspekhi Khim. 28, 990 (1959);
C. A. 54, 4650 (1960)
- 39) R.Goutarel, F.Percheron, J.Wohlfahrt und M.M.Janot, Ann.
pharm. franç. 15, 353 (1957)
- 40) W.J.Taylor, J. Am. Chem. Soc. 79, 3298 (1957)
- 41) J.Thesing, G.Semler und G.Mohr, Chem. Ber. 95, 2205
(1962)

An dieser Stelle möchte ich allen meinen Dank abstat-
ten, die mich bei der Ausführung dieser Arbeit unterstützten:
Die Analysen führten Frau Brotanek und Herr Zankel aus.
Herr Dr. A. Haag und Fräulein Schmidt nahmen die IR-Spek-
tren auf. Die NMR-Spektren wurden von Herrn Dr. K. Geibel,
Fräulein Franz und Fräulein Reitzenstein gemessen. Für
die Aufnahme der Massenspektren danke ich Herrn Dr. R.
Kunstmann und Herrn Günthner.

V. Experimenteller Teil

Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung von Pyridiniumsalzen mit lithiumorganischen Verbindungen.

Die verwendeten Pyridinium- bzw. Isochinoliniumsalze waren bekannt; sie wurden nach den Angaben der Literatur hergestellt. Da die Salze teilweise sehr hygroskopisch sind, werden sie vor den Umsetzungen über Phosphorpentoxid im Vakuum bei erhöhter Temperatur getrocknet.

In einem Dreihalskolben wird eine Suspension des Pyridiniumsalzes in absolutem Äther vorgelegt. Hierzu tropft man unter Stickstoff die jeweils frisch hergestellte Lösung des Lithiumorganyls. Dabei wird gut gerührt und in einigen Fällen von außen gekühlt. Wenn fast alles Salz in Lösung gegangen ist, beendet man die Zugabe der metallorganischen Verbindung, rührt noch einige Zeit und gibt die zur Lösung der Lithiumsalze gerade ausreichende Menge destillierten Wassers zu. Unter Stickstoff trennt man die ätherische Phase ab, trocknet sie mit etwas Ätzkali und zieht den Äther im Vakuum bei ca. 30 °C ab. Aus dem Rückstand wird das Dihydropyridin durch Destillation im rotierenden Kugelrohr isoliert. Dabei verbleiben in allen Fällen harzige Rückstände. Die Dihydropyridine bilden i.a. gelbe Öle, die sehr empfindlich gegen Luftsauerstoff sind. Im Kühlschrank können sie unter Stickstoff längere Zeit aufbewahrt werden.

Hydrierung zu substituierten Piperidinen:

Hierzu löst man die destillierten Dihydropyridine oder direkt den Rückstand der ätherischen Lösung in Äthanol und hydriert mit einem 10-prozentigen Pd/C-Katalysator bei Raumtemperatur und einem Wasserstoffdruck von ca. 2-3 atü. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wird mit verdünnter Schwefelsäure ange-

säuert und das Äthanol im Vakuum abgezogen. Die saure wässrige Lösung wird einmal mit Äther extrahiert und dann durch Zugabe von konzentrierter Kalilauge alkalisch gemacht. Das Piperidinderivat wird ausgeäthert und aus der ätherischen Lösung in der üblichen Weise isoliert.

1. 1-Methyl-2-phenyl-1.2-dihydropyridin (11)

Ansatz: 22.1 g 1-Methylpyridiniumjodid (0.1 Mol), 1.8 g Lithium + 22 g Brombenzol.

Umsetzung bei Raumtemperatur.

Ausbeute: 7.0 g 1-Methyl-2-phenyl-1.2-dihydropyridin (11), 41 % der Theorie, Kp. 70-75 °C/0.1 mm (Kugelrohr) (Lit.¹⁵): 63 °C/0.05 mm)

IR-Spektrum: $\nu_{C=C}$: 1570 und 1640 cm^{-1} .

NMR-Spektrum (CCl_4): 7.65 τ (s, 3, N-CH_3), 5.55 τ (m, 1, HC-Ph), 5.10 τ (m, 2, olefin. Prot.), 4.25 τ (m, 2, olefin. Prot.), 2.75 τ (m, 5, Phenylprotonen).

Massenspektrum: $[\text{M}]^+$ bei 171 ME (MG = 171.2).

Hydrierung zu 1-Methyl-2-phenyl-piperidin (12):

5 g (11) ergeben 4.1 g (80 %) 1-Methyl-2-phenyl-piperidin (12). Kp. 64 °C/0.2 mm (Lit.²⁴): 58-60 °C / 0.05 mm),

Pikrat: Fp. 171 °C (Lit.²⁴): 171 °C).

Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}$ (175.26)

Ber.: C 82.23 H 9.78 N 7.99

Gef.: C 82.13 H 9.74 N 8.34

NMR-Spektrum: 8.08 τ (s, 3, N-CH_3), 7.15 τ (m, 1, H-CPh), 7.30 - 8.80 τ (m, 8, Ringprot.), 2.80 τ (m, 5, Phenylprotonen).

2. 1-Methyl-2-n-Butyl-1.2-dihydropyridin (13) und 1-Methyl-4-n-butyl-1.4-dihydropyridin (14):

Ansatz : 22.1 g 1-Methyl-pyridiniumjodid (0.1 Mol),
60 ml 2n Lithiumbutyl-Lösung (etwas Überschuß).
Umsetzung unter Eiskühlung.

Ausbeute : Der Rückstand der Ätherphase wird ohne weitere
Isolierung der Dihydropyridine hydriert.

Hydrierung: Ausbeute 6.20 g (40 %) Gemisch von 1-Methyl-
2-n-butyl-piperidin (16) und 1-Methyl-4-n-
butyl-piperidin (15), Kp. 50 - 60 °C / 13 mm
(Kugelrohr).

Trennung der Isomeren (15) und (16) über die Pikrate:
1.55 g Isomerengemisch werden in 50 ml Äther gelöst. Hier-
zu gibt man langsam eine Lösung von 2.5 g Pikrinsäure in
50 ml Äther und 10 ml Methanol. Man erhitzt kurz und saugt
nach dem Abkühlen das Pikratgemisch (3.76g, 98 %) ab. Dieses
Gemisch wird mit 25 ml Methanol in der Wärme digeriert und
abfiltriert. Das Filtrat kühlt man in Eis ab, dabei fällt
eine geringe Menge nadelartiger Kristalle aus, die zum
ersten Rückstand gegeben werden. Diese vereinigten Fraktio-
nen werden aus möglichst wenig heißem Äthanol umkristalli-
siert, wobei man durch Konzentration des Filtrats eine mög-
lichst quantitative Ausbeute erreicht. Man isoliert 680 mg
gelber Nadeln (18 %), die bei 195-196 °C schmelzen.
Das oben erhaltene methanolische Filtrat wird eingeengt
bis zur Kristallisation, die durch Zugabe von Äther ver-
vollständigt wird. Ausbeute 3.05 g (ca. 80 %). Schmelz-
punkt 91 °C (Lit. ²⁵⁾; 88 °C).

Zur Isolierung der freien Basen werden die Pikrate mit kon-
zentrierter Ammoniaklösung und Äther geschüttelt. Die wässrige
Phase extrahiert man noch zweimal mit je 10 ml Äther. Nach
dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumcarbonat wird der Äther
abgezogen und das Piperidin im Kugelrohr destilliert.

1-Methyl-2-n-butyl-piperidin (16): 3.05 g Pikrat liefern
1.0 g der freien Base (91 %). Kp. 55-58 °C / 12 mm (im
Kugelrohr), Kp. der Lit. ²⁵⁾: 73 °C / 12 mm.

Massenspektrum: $[M]^+$ bei 155 ME.

Analyse : $C_{10}H_{21}N$ (155.29)

Ber.: C 77.35 H 13.63 N 9.02

Gef.: C 77.24 H 13.60 N 8.82

1-Methyl-4-n-butyl-piperidin (15): 680 mg Pikrat liefern
265 mg freie Base (85 %). Kp. 60 °C / 12 mm (Kugelrohr)

Massenspektrum: $[M]^+$ bei 155 ME.

Analyse: $C_{10}H_{21}N$ (155.29)

Ber.: C 77.35 H 13.63 N 9.02

Gef.: C 77.14 H 13.70 N 8.82

3. 1-Methyl-2-n-propyl-1.2-dihydropyridin (17) und 1-Methyl-4-n-propyl-dihydropyridin-1.4 (18)

Ansatz : 22.1 g 1-Methyl-pyridiniumjodid, 2.0 g Lithium
und 17 g 1-Brompropan. Umsetzung bei 0 °C.

Ausbeute : Der Rückstand der Ätherphase wird ohne Isolierung
der Dihydropyridine sofort hydriert.

Hydrierung: Ausbeute 4.2 g (30 %) Gemisch von 1-Methyl-2-n-
propyl-piperidin (20) und 1-Methyl-4-n-propyl-
piperidin (19). Kp. des Gemisches 50 - 60 °C /
14 mm (Kugelrohr).

Trennung der Isomeren (19) und (20) über die Pikrate:

Man verfährt wie unter 2. angegeben. Als leichter lösliche
Fraktion werden 76 % 1-Methyl-2-n-propylpiperidin-pikrat
vom Schmelzpunkt 108-109 °C erhalten (Fp. Lit. ²⁶⁾, 110 °C).
Schwerlösliche Fraktion: 24 % 1-Methyl-4-n-propylpiperi-
din-pikrat vom Schmelzpunkt 185 °C.

Die Isolierung der freien Basen erfolgt wie unter 2. be-
schrieben.

1-Methyl-2-n-propyl-piperidin (DL-N-Methylconiin) (20):

Ausbeute aus 4.2 g Gemisch: 2.9 g (69 %). Kp. 67 °C / 10 mm (Lit. ²⁷): 68 °C / 10 mm).

Analyse: $C_9H_{14}N$ (141.26)

Ber.: C 76.52 H 13.55 N 9.91

Gef.: C 77.40 H 13.50 N 10.20

Massenspektrum: $[M]^+$ bei 141 ME.

1-Methyl-4-n-propyl-piperidin (19)

Ausbeute aus 4.2 g Gemisch: 842 mg (20 %). Kp. 65 °C / 11 mm (Kugelrohr).

Analyse: $C_9H_{14}N$ (141.26)

Ber.: C 76.52 H 13.55 N 9.91

Gef.: C 77.50 H 13.88 N 9.85

Massenspektrum: $[M]^+$ bei 141 ME.

4. 1.6-Dimethyl-2-phenyl-1.2-dihydropyridin (24)

Ansatz : 23.5 g 1.2-Dimethylpyridiniumjodid (0.1 Mol),
2.0 g Lithium und 20 g Brombenzol. Umsetzung
bei Raumtemperatur.

Ausbeute : 14.7 g Dihydropyridin (24), 80 % der Theorie.
Kp. 70 - 80 °C / 0.01 mm (Kugelrohr).

IR-Spektrum: $\nu_{C=C}$: 1565, 1645 cm^{-1} .

Hydrierung : 14.7 g (24) liefern 13.1 g (87 %) 1.6-Di-
methyl-2-phenyl-piperidin (25) , Kp. 97.5 - 98.5 °C /
0.4 mm, Pikrat Fp. 174 °C.

Analyse: $C_{13}H_{19}N$ (189.30)

Ber.: C 82.48 H 10.12 N 7.40

Gef.: C 83.14 H 10.30 N 7.81

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 8.88 τ (d, 3, $HC-\underline{CH_3}$), 8.05 τ (s, 3, $N-\underline{CH_3}$),

7.15 τ (m, 1, $\underline{\text{HC}}$ -Ph), 7.7-8.7 τ (m, 7, Ringprotonen),
2.75 τ (breites s, 5, Phenylprotonen).

5. 1-Benzyl-2-phenyl-1,2-dihydropyridin (21)

Ansatz : 29.0 g 1-Benzyl-pyridiniumchlorid (0.15 Mol), 3 g Lithium und 30 g Brombenzol.
Umsetzung bei -80°C .

Ausbeute : 21 g 1-Benzyl-2-phenyl-1,2-dihydropyridin (21), 63 % der Theorie. Fp. $94-95^{\circ}\text{C}$.

IR-Spektrum: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$: 1560 und 1645 cm^{-1} .

UV-Spektrum: λ_{max} : $260, 352\text{ m}\mu$ (in n-Heptan).

NMR-Spektrum: 2.70τ (m, 10, Phenylprotonen), 3.83τ
(in CDCl_3) (aufgesp. d, 1), 4.13τ (m, 1), 4.95τ
(m, 2), 5.40τ (m, 1), 6.0τ (s, 2,
Benzylprotonen).

Analyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}$ (247.34)

Ber.: C 87.41 H 6.93 N 5.66

Gef.: C 87.54 H 6.97 N 5.69

Hydrierung : 5.0 g der Verbindung (21) liefern 4.0 g
1-Benzyl-2-phenyl-piperidin (22), 75 % der Theorie. Kp.
 $100-110^{\circ}\text{C} / 0.01\text{ mm}$ (Kugelrohr), Fp. $95-96^{\circ}\text{C}$ (Lit. ¹⁴)
 93°C). Pikrat: Fp. 169°C .

Analyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}$ (251.37)

Ber.: C 86.01 H 8.42 N 5.57

Gef.: C 86.18 H 8.43 N 5.69

NMR-Spektrum: 6.77τ (AB-q, 2, Benzylprotonen), 7.10τ (m,
1, $\underline{\text{HC}}$ -Ph), $7.10, 7.9-8.9\tau$ (m, 8, Ringpro-
tonen), $2.5 - 3.10\tau$ (m, 10, Phenylpro-
tonen).

6. 1.2.6-Trimethyl-2-phenyl-1.2-dihydropyridin (26)
und 1.2.6-Trimethyl-4-phenyl-1.4-dihydropyridin
(27).

Ansatz : 50 g 1.2.6-Trimethyl-pyridiniumjodid (0.2 Mol), 3.5 g Lithium und 35 g Brombenzol.
Umsetzung bei Raumtemperatur.

Ausbeute : 20 g (50 % d. Th.) Gemisch der Dihydropyridine (26) und (27). Kp. 75-95 °C / 0.05 mm (Kugelrohr).

Hydrierung: 20 g Gemisch liefern 17.0 g (85 %) Gemisch von 1.2.6-Trimethyl-2-phenyl-piperidin (28) und 1.2.6-Trimethyl-4-phenyl-piperidin (29).
Kp. 70 - 90 °C / 0.05 mm (Kugelrohr)

Destillation über eine Drehbandkolonne:

Fraktion	Kp. °C / 0.3 mm	Menge g
1	110 - 113	1.5
2	113 - 114	4.5
3	114 - 117	1.7
4	117 - 118	1.0
5	118 - 118.5	3.3
6	119 - 120	1.0
7	120 - 124	1.0
8	124 - 125	2.2

Reine Fraktionen: 1, 2, 5, 7, 8. Davon sind 1, 2 und 7, 8 nach dem NMR-Spektrum identisch. Die übrigen Fraktionen sind Gemische.

1. und 2. Fraktion: 1.2.6-Trimethyl-2-phenyl-piperidin (28). Schmelzpunkt des Pikrats: 154 °C.

NMR-Spektrum: 8.15 τ (s, 3, N-CH₃), 8.90 τ (d, 3, HC-CH₃),
8.70 τ (s, 3, CH₃-CPh).

Massenspektrum: [M]⁺ bei 203 ME.

5. Fraktion: Es handelt sich nach dem NMR-Spektrum um ein Stereoisomeres des 1.2.6-Trimethyl-2-phenyl-piperidins (28). Die Verbindung bildet ein Pikrat vom Schmelzpunkt 165 °C.

NMR-Spektrum: 7.80 τ (s, 3, N-CH₃), 8.85 τ (d, 3, HC-CH₃),
8.80 τ (s, 3, CH₃-CPh).

Massenspektrum: [M]⁺ bei 203 ME.

7. und 8. Fraktion: 1.2.6-Trimethyl-4-phenyl-piperidin (29)

Schmelzpunkt des Pikrats 125 - 130 °C (cis-trans-Isomeren-
gemisch).

NMR-Spektrum: 7.65 τ (s, 3, N-CH₃), 9.0 - 9.3 τ (m, 6,
HC-CH₃), 7.15 τ (m, 1, HC-Ph).

Massenspektrum: [M]⁺ bei 203 ME.

Analysen: C₁₄ H₂₁ N (203.33)

	Ber.:	C 82.70	H 10.41	N 6.89
Fraktion 2:	Gef.:	83.26	10.30	6.98
Fraktion 5:	Gef.:	83.30	10.40	6.90
Fraktion 8:	Gef.:	83.53	10.50	6.81

7. Umsetzungen mit 1.2 - Dihydropyridinen

7.1 1.6-Dimethyl-2-phenyl-1.2.5.6-tetrahydropyridin (30):

3.7 g Dihydropyridin (24) werden in Methanol gelöst
und zu einer Lösung von 0.5 g Natriumborant in 50 ml
Methanol-Wasser (50:50 v/v) getropft. Dabei wird gerührt
und von außen mit Eis gekühlt. Man rührt 3 Stunden, säuert
an und dampft auf ein kleines Volumen im Vakuum ein. Der
Rückstand wird alkalisch gemacht und ausgeäthert. Kp. des
Tetrahydropyridins (30) 55-60 °C / 0.05 mm (Kugelrohr).

Ausbeute: 2.0 g, 54 % der Theorie.

NMR-Spektrum: 2.85 τ (m, 5, Phenylprotonen), 4.55 τ (m,
2, olefin. Protonen), 6.45 τ (m, 1, HC-Ph),
7.63 τ (m, 1, HC-CH₃), 8.0 τ (s, 3, N-CH₃),
8.92 τ (d, 3, HC-CH₃).

Analyse: C₁₃H₁₇N (187.29)

Ber.:	C 83.36	H 9.14	N 7.45
Gef.:	83.41	9.14	7.55

7.2 1.2-Dimethyl-3-phenyl-5 (6)-cyan-2-aza-bicyclo
[2.2.2]octen-7 (31).

1.85 g (0.01 Mol) 1.6-Dimethyl-2-phenyl-1.2-dihydro-pyridin (24) werden mit überschüssigem Acrylnitril in ätherischer Lösung einige Tage unter Stickstoff stehengelassen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Petroläther umkristallisiert und im Hochvakuum sublimiert. Ausbeute 1.23 g (52 %), Fp. 100-100.5 °C.

Analyse: C₁₆ H₁₈ N₂ (238.33)

Ber.: C 80.64 H 7.61 N 11.75

Gef.: 80.60 7.70 11.40

NMR-Spektrum: 8.32 τ (s, 3, Methyl), 7.37 τ (s, 3, Methyl), 7.2 - 8.2 τ (m, 4), 6.25 τ (m, 1), 3.7 - 4.3 τ (m, 2, olefin. Protonen), 2.78 τ (breites s, 5, Phenylprotonen).

UV-Spektrum: $\lambda_{\max}$: 214, 265 Sch mp

IR-Spektrum: ν_{CN} : 2225 cm⁻¹.

Massenspektrum: [M]⁺ bei 238 ME.

7.3 2-Benzyl-3-phenyl-5(6)-cyan-2-aza-bicyclo[2.2.2]
octen-7 (34).

Wie unter 7.2 werden 2.5 g (0.01 Mol) 1-Benzyl-2-phenyl-1.2-dihydropyridin (21) mit Acrylnitril umgesetzt. Der Rückstand wird bei 150 °C / 0.01 mm im Kugelrohr destilliert, aus Äther umkristallisiert und im Vakuum sublimiert. Ausbeute 1.25 g (42 %), Fp. 116 - 117 °C.

Analyse: C₂₁ H₂₀ N₂ (300.41)

Ber.: C 83.96 H 6.71 N 9.33

C 84.01 H 6.70 N 9.43

IR-Spektrum: ν_{CN} : 2225 cm⁻¹.

UV-Spektrum: $\lambda_{\max}$: 220, 264 Sch mp.

NMR-Spektrum (CDCl_3) : 7.55 - 8.60 τ (m, 2), 7.35 τ (m, 1), 6.1 - 7.0 τ (m, 5, darunter 2 Benzylprot.), 3.4 - 4.15 τ (m, 2, olefin. Protonen), 2.8 τ (m, 10, Phenylprotonen).

Massenspektrum: $[\text{M}]^+$ bei 300 ME.

7.4 1.2-Dimethyl-6-phenyl-1.6-dihydronicotinsäure-anilid (37)

1.85 g (0.01 Mol) 1.6-Dimethyl-2-phenyl-1.2-dihydropyridin (24) und 1.3 g Phenylisocyanat werden in absolutem Äther unter Stickstoff erwärmt. Das Produkt beginnt nach kurzer Zeit auszufallen und wird aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 2.45 g (79 % d. Theorie), Fp. 156 °C.

IR-Spektrum: Amidbanden bei 1630, 1540 und 1310 cm^{-1} .

UV-Spektrum: λ_{max} : 288, 360 m μ .

NMR-Spektrum (CDCl_3) : 7.62 τ (s, 3, C-CH_3), 7.18 τ (s, 3, N-CH_3), 5.02, 4.75-5.10, 3.75 - 3.90 τ (m, 3, zwei olef. Protonen und HC-Ph), 2.50 - 3.20 τ (m, 10 Phenylprot. und H-NCO).

Analyse: $\text{C}_{20} \text{H}_{20} \text{N}_2 \text{O}$ (304,40)

Ber.: C 78.92 H 6.62 N 9.20

Gef.: 79.01 6.64 9.52

Massenspektrum: $[\text{M}]^+$ bei 304 ME.

7.5 1-Benzyl-6-phenyl-1.6-dihydronicotinsäure-anilid (38)

1-Benzyl-2-phenyl-1.2-dihydropyridin (21) wird wie unter 7.4 umgesetzt. Das Anilid kristallisiert man aus Azeton um. Ausbeute: 2.60 g (71 %). Fp. 160-161 °C.

IR-Spektrum: Amidbanden bei 1628, 1550 und 1325 cm^{-1} .

UV-Spektrum: λ_{max} : 287, 362 $\text{m}\mu$.

NMR-Spektrum (DMSO): 5.73 τ (AB-q, 2, Benzylprot.),
4.95 τ (m, 2), 3.45 τ (m, 1), 2.20 -
3.20 τ (m, 15 arom. Protonen und
1 Olefin-Proton), 1.0 τ (s, 1, HN).

Analyse: $\text{C}_{25} \text{H}_{22} \text{N}_2 \text{O}$ (366.4)

Ber.: C 81.94 H 6.05 N 7.64

Gef.: 81.82 5.79 7.65

Massenspektrum: $[\text{M}]^+$ bei 366 ME.

8. Umsetzung von N-Methyl-isochinolinium-jodid mit Benzyliden-triphenylphosphoran.

Ansatz: 10 g Benzyltriphenylphosphoniumchlorid (25 mmol),
0.9 g Natrium, 7 g N-Methyl-isochinoliniumjodid.

10 g Benzyltriphenylphosphoniumchlorid werden mit dem aus
0.9 g Natrium gebildeten Amid in das Ylid übergeführt ³⁵⁾.

Zur filtrierten Lösung des Ylids in Benzol-THF (1:1) gibt
man unter Stickstoff 7.0 g sorgfältig getrocknetes Methyl-
isochinoliniumjodid. Nach vierstündigem Rühren bei Raum -
temperatur erhält man eine gelbe Suspension. Der Nieder -
schlag wird abgesaugt; er färbt sich bei Luftzutritt lang-
sam rot. Ausbeute ca. 15 g.

Dieses Salzgemisch wird mit 40 ml Methanol digeriert, da-
bei bleiben 7.5 g (63 %) schwerlösliches Benzyltriphenyl-
phosphoniumjodid (41) ungelöst zurück. Schmelzpunkt 264°C,
Mischschmelzpunkt mit authentischem Salz 263 °C.

Das Filtrat hinterläßt nach dem Abziehen des Lösungsmit-
tels einen dunkelroten Rückstand. aus der Lösung in
Methylenchlorid kann diese Substanz durch Essigester als
rotes Öl ausgefällt werden. Das Salz konnte bisher nicht
identifiziert werden.

8.1 Umsetzung von N-Methyl-D₃ - isochinoliniumjodid mit Isopropyliden-triphenylphosphoran.

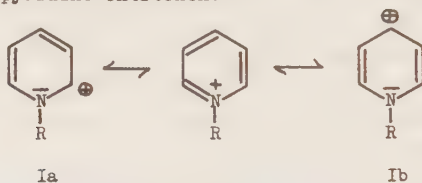
Ansatz: 13.0 g Isopropyl-triphenylphosphoniumbromid,
1.0 g Natrium, 8.2 g N-Methyl-D₃ - isochinolinium-
jodid (hergestellt durch Umsetzung von CD₃J mit
Isochinolin in absolutem Benzol).

Das Phosphoniumsalz wird nach der Amidmethode ³⁵⁾ in das
Ylid übergeführt. Zur filtrierten benzolischen Ylidlösung
gibt man unter Stickstoff das deuterierte Isochinolinium-
salz und rührt zwei Tage bei Raumtemperatur. Der gebildete
Niederschlag wird abfiltriert und mit absolutem Benzol
gewaschen. Zur Aufnahme des NMR-Spektrums wird dieses Salz-
gemisch ohne weitere Reinigung verwendet.

NMR-Spektrum (CDCl₃) : 8.65 τ (6, d, $J_{P-CH_3} = 18.8$ Hz),
 $\phi C(CH_3)_2$.

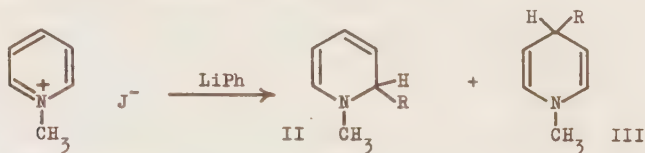
4.9 τ (s)	}	vom Gehalt an Vorstufe des roten Farbstoffs.
4.4 τ (m)		
3.7 τ (m)		

In der vorliegenden Arbeit wird die Anwendungsbreite der Umsetzung von Pyridiniumsalzen mit lithiomer - organischen Verbindungen untersucht. Auf Grund der mesomeren Formen Ia und Ib kann ein nucleophiler Angriff in 2- oder 4-Stellung erfolgen, wobei 1.2- bzw. 1.4-Dihydropyridine entstehen.



Es zeigt sich, daß C-2 das stärker elektrophile C-Atom ist. Durch elektronenabgebende Substituenten (z.B. Alkylgruppen) wird seine Elektrophilie verringert.

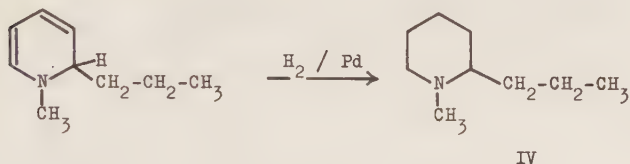
Stark nucleophile Lithiumorganyle wie die Alkyl-lithiumverbindungen führen auch bei unsubstituierten Pyridiniumsalzen zu Gemischen von 1.2- und 1.4 -Dihydropyridinen; der Anteil des 4-Isomeren beträgt ca. 20 % :



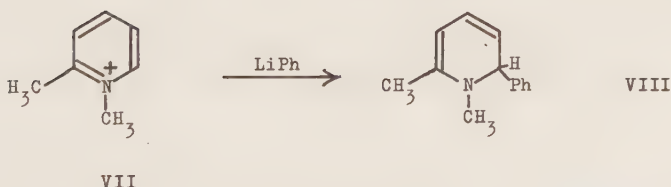
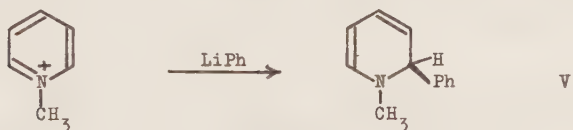
(a: R = n-Propyl, b: R = n-Butyl)

Das Gemisch der Dihydropyridine IIa,b bzw. IIIa,b läßt sich zu den entsprechenden Piperidinderivaten hydrieren. Die Trennung der 2- und 4-substituierten Piperidine ist in allen Fällen durch fraktionierte Kristallisation der Pikrate möglich. Aus IIa (R = n-Propyl) erhält man auf

diese Weise das im Schierling vorkommende Alkaloid
N-Methylconiin IV :

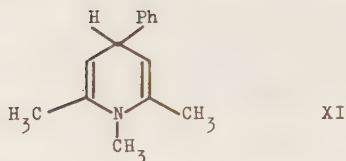
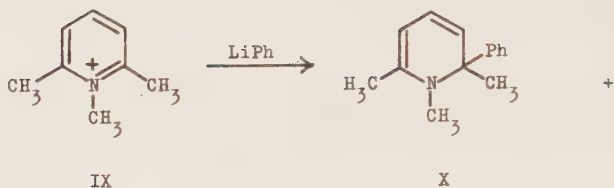


Das weniger nucleophile Lithiumphenyl zeigt keine Nei -
gung zum Angriff auf die 4-Stellung, solange eine unsub-
stituierte 2- bzw. 6-Stellung vorhanden ist:



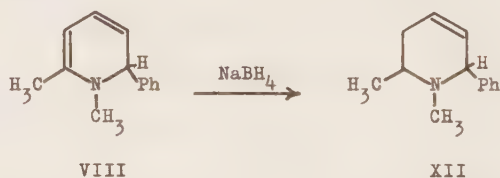
Im Falle des Pyridiniumsalzes VII erfolgt erwartungsge-
mäß auch keine Reaktion am methylsubstituierten C-Atom.

Dagegen erhält man aus dem Salz IX, in dem C-2
und C-6 substituiert sind, ein Gemisch, das neben dem
1.2-Dihydropyridin X ca. 17 % des 1.4-Dihydropyridins
XI enthält:

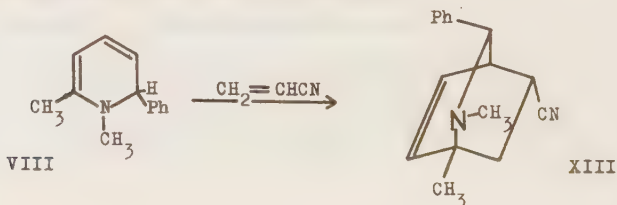


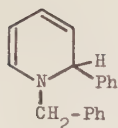
Neben der katalytischen Hydrierung zu substituierten Piperidinen werden einige weitere Reaktionen der 1.2-Dihydropyridine beschrieben.

- a) Die Reduktion mit Natriumboranat führt auch bei 6-substituierten 1.2-Dihydropyridinen zum entsprechenden 1.2.5.6-Tetrahydropyridin XII :

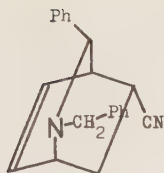
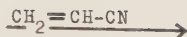


- b) Mit Acrylnitril lassen sich die entsprechenden Diels-Alder-Addukte XIII und XIV erhalten:





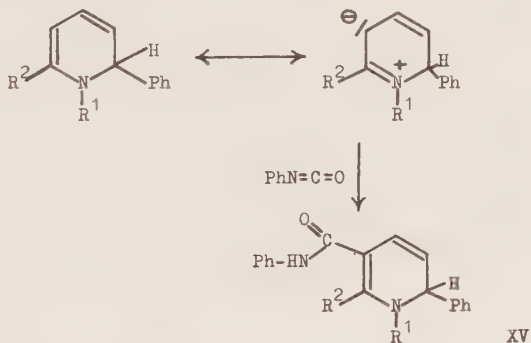
VI



XIV

Die Nitrilgruppe kann in der 5- oder 6-Stellung des Bicyclo[2.2.2]octan - Systems stehen; hierüber läßt sich noch keine Entscheidung treffen.

c) Phenylisocyanat greift das nucleophile Kohlenstoffatom in 5-Stellung des 1.2-Dihydropyridins an. Die Reaktion stellt eine neue Synthese für Derivate des 1.6-Dihydro - nicotinamids dar :



XVa : $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$: 1.2-Dimethyl-6-phenyl-1.6-dihydro-nicotinsäure-anilid

XVb : $R^1 = \text{Benzyl}$, $R^2 = \text{H}$: 1-Benzyl-6-phenyl-1.6-dihydro-nicotinsäure-anilid.

Lebenslauf

Dieter Ruppert,

geboren am 12. März 1939 in Bremen als Sohn des Ausbildungsleiters Friedrich Ruppert und seiner Ehefrau Hedwig, geb. Mägerlein.

Von September 1945 bis Juli 1949 besuchte ich die Volksschule in Coburg und Lohr/Main, anschließend das Gymnasium in Lohr/Main und Coburg. Im Juli 1958 bestand ich am Humanistischen Gymnasium in Coburg die Reifeprüfung.

Im Wintersemester 1958/59 begann ich das Studium der Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg. Dort legte ich im Februar 1962 die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Februar 1965 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Unter Anleitung von Herrn Professor Dr. H.J. Bestmann führte ich von Februar 1965 bis April 1966 die Diplomarbeit aus.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
